

3252

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

Karl NEUMAIER

ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS ET ETENDUS DANS LiF PAR DIFFUSION DES PHONONS

Propositions donnees par la Faculté

Soutenues le 5 juin 1969, devant la Commission d'Examen

Président

Examineurs

B. DREYFUS

n° d'ordre

3252

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Karl NEUMAIER

PREMIERE THESE

ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS ET ETENDUS DANS LiF
PAR DIFFUSION DES PHONONS

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 5 juin 1969, devant la Commission d'Examen

MM. NEEL

Président

H. MAIER LEIBNITZ

A. GUINIER

B. DREYFUS

Examineurs

FACULTE DES SCIENCES DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN HONORAIRE : Monsieur MORET

DOYEN : Monsieur BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. NEEL Louis	Physique Expérimentale
HEILMANN René	Chimie Organique
KRAVTCHEKO Julien	Mécanique Rationnelle
CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
BENOIT Jean	Radioélectricité
CHENE Marcel	Chimie Papetière
FELICI Noël	Electrostatique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
OZENDA Paul	Botanique
FALLOT Maurice	Physique Industrielle
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
GALVANI O.	Mathématiques
MOUSSA André	Chimie Nucléaire
TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
SOUTIF Michel	Physique Générale
CRAYA Antoine	Hydrodynamique
REULOS René	Théorie des Champs
BESSON Jean	Chimie Minérale
AYANT Yves	Physique Approfondie
GALLISSOT	Mathématiques
Mlle LUTZ Elisabeth	Mathématiques
BLAMBERT Maurice	Mathématiques
BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
SONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie Animale
PILLET E.	Physique Industrielle et Electrotechnique
YOCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
GERBER Robert	Mathématiques
PAUTHENET R.	Electrotechnique
YAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
BARJON Robert	Physique Nucléaire
BARBIER Jean-Claude	Physique
SILBER R.	Mécanique des Fluides
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
KLEIN Joseph	Mathématiques
VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
ARNAUD Paul	Chimie
SENGEL Philippe	Zoologie
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la Cellulose
BRISSENEAU P.	Physique
GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme KOFER Lucie	Botanique
DEGRANGE Charles	Zoologie
PEBAY-PEROUA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie Systématique
DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
LACAZE Albert	Thermodynamique

PROFESSEURS SANS CHAIRES

MM. CIDON P.	Géologie et Minéralogie
GIRAUD. P.	Géologie
PERRET R.	Servomécanisme
Mme BARBIER M.J.	Electrochimie
Mme SOUTIF J.	Physique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DEPASSEL R.	Mécanique des Fluides
GASTINEL Noël	Mathématiques Appliquées
CLENAT René	Chimie
BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
COUMES André	Electronique
PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
ROBERT André	Chimie Papetière
BIAREZ Jean	Mécanique Physique
BONNET Georges	Electronique
CAUQUIS Georges	Chimie Générale
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
DEPOMMIER Pierre	Physique Nucléaire et Génie Atomique
HACQUES Gérard	Calcul Numérique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme KAHANE Josette	Physique
Mme BONNIER J.M.	Chimie
VALENTIN Jacques	Physique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. NAPP-ZINN	Botanique
RODRIGUES Alexandre	Mathématiques
STANDING Kenneth	Physique Nucléaire

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland	Physique Automatique
DEPORTES C.	Chimie
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques
SARROT-REYNAUD J.	Géologie Propédeutique
KAHANE André	Physique Générale
DOLIQUE Jean-Michel	Electronique
BRIERE Georges	Physique
DESRE Georges	Chimie
LAJZEROWICZ	Physique
BERTRANDIAS J.P.	Mathématiques Appliquées
LAURENT P.	Mathématiques Appliquées
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
LONGUEUE J.P	Physique
SOHM Jean Claude	Electrochimie
ZADWORNY François	Electronique
DURAND F.	Chimie Physique
CARLIER Georges	Biologie Végétale
AUBERT Georges	Physique
DELPUCH Jean Jacques	Chimie Organique
PFISTER Jean-Claude	Physique
CHIBON P.	Biologie Animale
IDELMAN S.	Physiologie Animale
BOUVARD Maurice	Hydrologie
RICHARD Lucien	Botanique
PELMONT Jean	Physiologie Animale
BLOCH Daniel	Electrotechnique I.P
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées I.P
MOREAU René	Hydraulique I.P
BRUGEL L.	Energétique I.U.T.
SIBILLE R.	Construction Mécanique I.U.T.
ARMAND Yves	Chimie I.U.T.
BOLLINET Louis	Informatique I.U.T.
KUHN Gérard	Energétique I.U.T.
CERMAIN Jean-Pierre	Construction Mécanique I.U.T.
CONTE René	Thermodynamique
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
Mlle PIERY Yvette	Biologie Animale
BERNARD Alain	Mathématiques Pures

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. SAWCZUK. A.	Mécanique des Fluides
CHEEKE John	Thermodynamique
YAMADA O.	Physique du Solide
NATR Lubomir	Biologie Végétale
NAYLOR Arch	Physique Industrielle
SILBER Léo	Radioélectricité
NOZAKI Akihiro	Mathématiques Appliquées
RUTLEDGE Joseph	Mathématiques Appliquées
DONOHU Paul	Physique Générale
EGGER Kurt	Biologie Végétale

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires du Service de Physico-Chimie et Basses Températures du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

Monsieur le Professeur NEEL, membre de l'Institut, a bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury ; je lui exprime ma profonde et très respectueuse gratitude.

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. le Professeur GUINIER et M. le Professeur MAIER-LEIBNITZ, Directeur de l'Institut Max Von Laue-Paul Langevin, qui ont accepté de faire partie du jury.

Il m'est particulièrement agréable de remercier M. le Professeur DREYFUS, pour l'appui que j'ai constamment trouvé auprès de lui et pour les conseils qu'il m'a donnés.

J'exprime ma reconnaissance à M. BOCHIROL, Chef du Service P.C.B.T., pour l'accueil qu'il m'a réservé dans ses laboratoires et pour son aide au cours de ce travail.

Je tiens à remercier tout spécialement M. DOULAT pour son aide tant matérielle que scientifique.

J'exprime ma profonde gratitude à Mme de GOER, qui a dirigé ce travail, pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée, surtout au cours de la rédaction de son mémoire.

Les nombreuses et fructueuses discussions que j'ai eues avec M. LAJ, ainsi que Mme LAMBERT, Maître de Conférences, et son équipe ont contribué à l'avancement de ce travail. Je leur adresse mes remerciements sincères.

Je remercie enfin toutes les personnes qui m'ont aidé, et en particulier M. de COMBARIEU, qui m'a initié aux secrets de la cryogénie sur le thermomètre à gaz.

1. Temps de relaxation de l'AT par

2. Développement de nos courbes expérimentales

3. Quelques constantes physiques des cristaux de l'AT

CHAPITRE III - ETUDE DES CRISTAUX DE l'AT SOUS VAINES DE MAGNÉSIMUM

1. Introduction

2. Échantillons

3. Résultats expérimentaux

3.1. Échantillons refroidis lentement

3.2. Échantillons sous pré-pression

3.3. Étude de la précipitation réversible

4. Analyse des résultats expérimentaux

4.1. Défauts normaux

4.2. Précipités

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

CHAPITRE I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

1. Réalisation expérimentale
 - 1.1. Mesures entre 1,2 et 100°K
 - 1.2. Mesures entre 0,45 et 2°K
 - 1.3. Circuits électriques
2. Thermomètres
 - 2.1. Choix des thermomètres
 - 2.2. Etalonnage des thermomètres
 - 2.3. Réalisation d'une mesure
3. Précision des mesures
 - 3.1. Erreurs systématiques
 - 3.2. Erreurs accidentelles
 - 3.3. Conclusion

CHAPITRE II - METHODE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1. Modèle de Callaway
2. Temps de relaxation de LiF pur
3. Dépouillement de nos courbes expérimentales
4. Quelques constantes physiques des cristaux de LiF

CHAPITRE III - ETUDE DES CRISTAUX DE LiF CONTENANT DU MAGNESIUM

1. Introduction
2. Echantillons
3. Résultats expérimentaux
 - 3.1. Echantillons refroidis lentement
 - 3.2. Echantillons sans précipités
 - 3.3. Etude de la précipitation réversible
4. Analyse des résultats expérimentaux
 - 4.1. Défauts ponctuels
 - 4.2. Précipités

5. Discussion des résultats

5.1. LiF pur

5.2. LiF dopé au Mg

5.2.1. Défauts ponctuels

5.2.2. Précipitation réversible

5.2.2.1. Phase métastable

5.2.2.2. Phase MgF_2

5.2.2.3. Dissolution des précipités

5.2.3. Précipités non réversibles

6. Conclusion

Annexe du chapitre III

CHAPITRE IV - ETUDE DES CRISTAUX DE LiF PUR

1. Effets de l'irradiation par des rayons sur des cristaux de LiF

1.1. Rappels bibliographiques

1.2. Résultats expérimentaux

1.2.1. Echantillons contenant du magnésium

1.2.2. Echantillon de LiF pur (Harshaw 1964)

1.2.2.1. Effet des irradiations successives

1.2.2.2. Centre E

1.3. Essais d'analyse quantitative

1.3.1. Formes des temps de relaxation

1.3.2. Absorption résonnante

1.3.3. Défauts ponctuels

1.3.4. Formation des grands amas

2. Effet d'une impureté moléculaire

2.1. Résultats expérimentaux

2.2. Discussion

CHAPITRE V - CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ETUDE DES DEFAUTS PONCTUELS ET ETENDUS DANS LiF PAR DIFFUSION DES PHONONS

INTRODUCTION

La conductibilité thermique d'un réseau cristallin parfait, limitée par la taille du cristal aux basses températures et par des processus à trois phonons aux hautes températures, est rarement observée, car elle est très sensible à la présence des imperfections les plus diverses. La diffusion des phonons sur les différents types de défauts dépend de la fréquence des phonons et de la température. Des mesures de conductibilité thermique aux basses températures peuvent ainsi constituer une méthode très sensible, une fois bien calibrée, de l'étude des imperfections cristallines.

De nombreux systèmes ont été étudiés, mais l'interprétation quantitative des résultats est souvent très difficile, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, malgré les progrès notables réalisés dans le domaine théorique, en particulier par KLEMENS (1955), CALLAWAY (1959) et CARRUTHERS (1961), on doit, pour décrire convenablement la conductibilité thermique $K(T)$ en fonction de la température, introduire des paramètres ajustables par l'intermédiaire du temps de relaxation des phonons. Le calcul théorique de ces paramètres se heurte en effet le plus souvent à l'obstacle que constitue le manque de connaissance des forces de liaisons interatomiques.

De plus, dans la plupart des cas, plusieurs processus de diffusion des phonons interviennent simultanément et le calcul de $K(T)$ ne peut être effectué qu'à l'aide d'intégrales numériques. Cependant, la disponibilité des ordinateurs puissants rend maintenant possibles les analyses quantitatives.

Compte tenu de cette complexité des problèmes de transport de chaleur, il y a intérêt, pour une matrice donnée, à créer tout d'abord des imperfections simples, auxquelles $K(T)$ est sensible, par exemple, en introduisant des impuretés dans le cristal. L'irradiation par des rayons γ ou des neutrons crée déjà des défauts plus compliqués, dont l'étude peut être abordée ensuite.

Nous présentons ici des résultats concernant la conductibilité thermique dans le domaine de 0,45 à 100°K de LiF, soit dopé au magnésium, soit irradié aux rayons γ . Ces études ont été entreprises en collaboration avec le groupe de Madame LAMBERT à la Faculté de Sciences à Orsay et celui de M. BERGE au C.E.N. de Saclay, qui nous ont fourni les échantillons.

Les résultats les plus intéressants et les mieux compris ont été obtenus sur des échantillons de LiF contenant du magnésium ; ce système, à notre connaissance, n'avait jamais fait l'objet de mesures de conduction thermique. L'état de cette impureté a été étudié en fonction de la concentration et des traitements thermiques. L'analyse quantitative des courbes de $K(T)$ sur de grands intervalles de température a été facilitée par les travaux de BERMAN et BROCKS (1965), qui ont déterminé les temps de relaxation pour les processus à trois phonons ; elle s'est révélée être une méthode très

bien adaptée à l'étude de la diffusion résonnante de phonons sur des défauts de taille comparable à leur longueur d'onde.

Nous avons ainsi pu suivre le processus de la précipitation, soit de la phase métastable Li_6MgF_8 , soit de la phase MgF_2 , à partir d'une solution solide dans l'échantillon contenant $2,3 \cdot 10^{-4}$ Mg, bien que la quantité de magnésium précipitée reste toujours très faible.

Grâce à l'analyse numérique, nous avons déterminé le nombre et la taille des précipités. Cette taille est remarquablement bien définie et ne dépend que de la température du recuit.

D'autre part, nous avons pu montrer que dans le cas des faibles concentrations ($c < 2 \cdot 10^{-4}$) les dipôles Mg^{2+} - lacune cationique agglomérés en trimères, agissent comme des défauts ponctuels. Un mode quasi-localisé de la lacune n'a pu être observé, car celle-ci est très liée à l'ion de Mg^{2+} . Enfin, dans les cristaux fortement dopés, l'influence des dislocations dues à la présence des précipités est prépondérante et rend $K(T)$ peu sensible aux différences de concentration en magnésium.

Sur un cristal de LiF pur, nous avons étudié en collaboration avec le groupe de Mme LAMBERT l'effet de l'irradiation γ sur $K(T)$. Malgré la complexité des résultats expérimentaux, nous avons essayé de les analyser quantitativement. Outre la formation de centres F et de grands amas de fluor interstitiel, il faut supposer la présence d'une absorption résonnante ; celle-ci peut être due soit à une transition entre deux niveaux d'énergie, soit à la présence de petits amas de taille bien déterminée.

Enfin, à la suite d'un traitement thermique accidentel d'un cristal de LiF pur, nous avons observé aux très basses températures une absorption résonnante des phonons, qui peut être attribuée à une impureté moléculaire.

Dans le chapitre I, nous décrivons la technique de mesure de $K(T)$, en particulier les solutions de problèmes spécifiques à nos expériences, ainsi que certaines améliorations que nous avons apportées aux dispositifs classiques. Le chapitre II est consacré à la méthode d'analyse des résultats expérimentaux. L'ensemble des résultats obtenus sur LiF contenant du magnésium est exposé au chapitre III. L'étude de LiF pur concernant l'effet d'irradiation aux rayons et celui d'une impureté moléculaire est présenté au chapitre IV.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Pour mesurer la conductibilité thermique $K(T)$, nous avons utilisé la méthode du flux de chaleur linéaire en régime permanent d'écoulement, basée sur l'application directe de la loi de Fourier :

$$K(T) = \frac{P}{s \frac{dT}{dx}}$$

Le principe de mesure consiste à fournir à une extrémité de l'échantillon de section s la puissance électrique P , à permettre à cette chaleur de s'écouler à l'autre bout de l'échantillon vers la source froide et à mesurer le gradient de température correspondant dT/dx . On mesure également la température moyenne, qu'il faut pouvoir faire varier dans tout le domaine étudié.

I - REALISATION EXPERIMENTALE

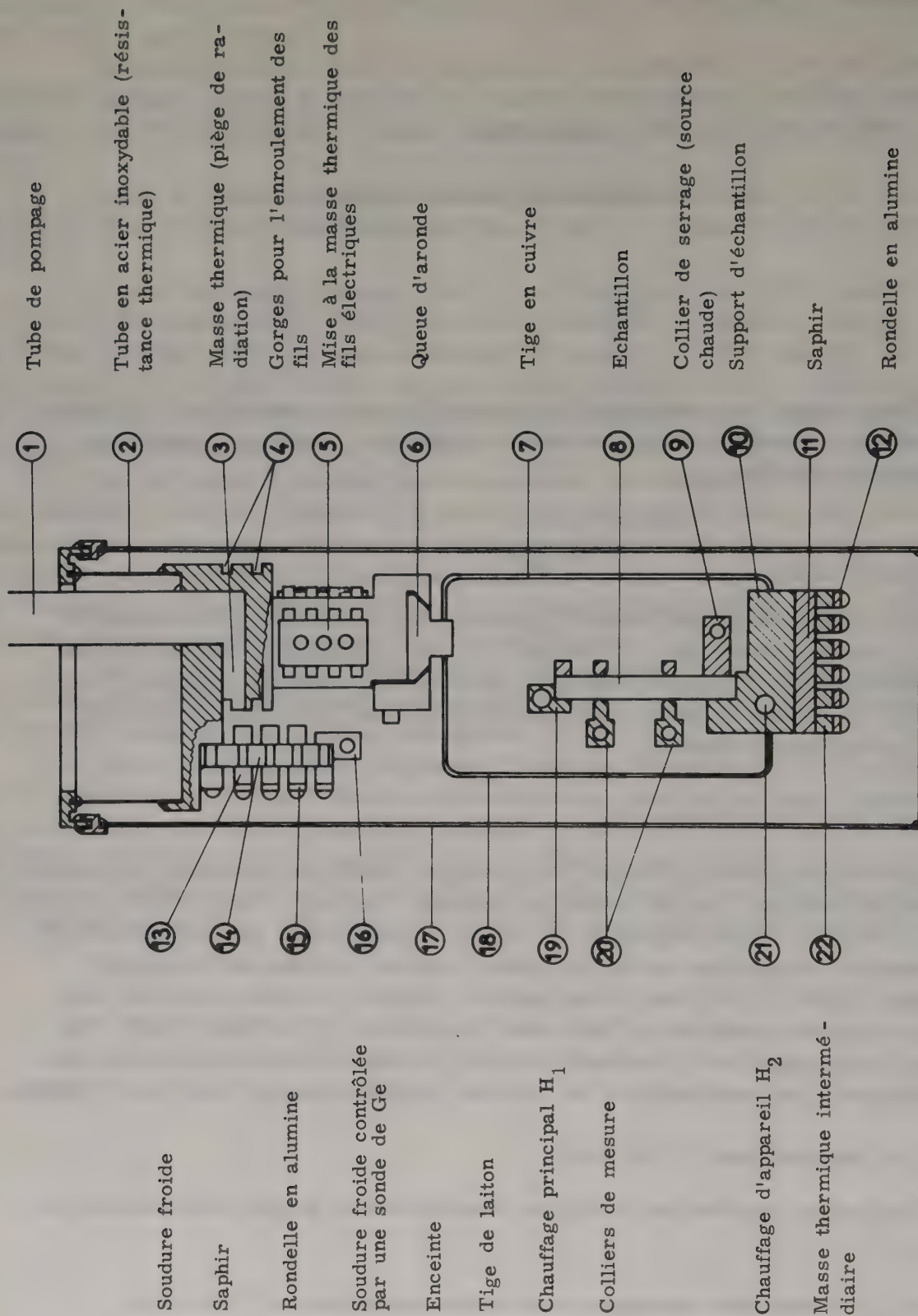
Nous avons cherché à réaliser des montages simples qui permettent des mesures de conductibilité thermique à la fois rapides et précises. Pour nos mesures entre 1,2 °K et 100 °K, nous avons eu à notre disposition un cryostat classique avec comme source froide des bains d'hélium, d'hydrogène ou d'azote liquides, suivant la région de température explorée. Entre 0,45°K et 2°K, nous avons utilisé un cryostat ° Hélium 3 construit pour des mesures de chaleur spécifique et décrit dans la thèse de J.C. MICHEL (1967). Ces appareillages cryogéniques sont maintenant classiques et nous ne discuterons que des problèmes spécifiques à nos expériences et de certaines améliorations que nous avons réalisées.

1.1. Les mesures entre 1,3 et 100°K

Nous avons construit une cellule de mesures dont le schéma est représenté sur la figure (1.1.).

1.1.1. Résistance thermique entre le bain cryogénique et l'échantillon

Le support d'échantillon (10) est relié à la masse thermique (3) par deux tiges, une en laiton (18), l'autre en cuivre (7) et une queue d'aronde (6). Ce système de fixation nous a permis d'effectuer des montages à froid d'échantillons irradiés à basses températures. La conductance thermique entre la queue d'aronde et le support d'échantillon, essentiellement due à la tige en cuivre, a été choisie de façon suivante : le maximum de la conductibilité thermique de LiF pur se situe vers 14°K, avec une valeur de $34 \text{ Wcm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ (BERMAN 1965).



- Figure I.1 -

Cellule de mesure de conductibilité thermique entre 1,2 et 100 °K

Pour la mesurer avec suffisamment de précision il faut créer une différence de température de 0,1 deg entre les deux prises de température (20), cela nécessite un flux de chaleur de 0,2 W. Avec cette valeur et avec une conductibilité thermique moyenne K_{Cu} du cuivre électrolytique de $10 \text{ W cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ entre 4 et 20°K (WHITE, 1968), on peut, avec une longueur de tige de 10 cm, en déduire sa section : $0,02 \text{ cm}^2$. Dans ce calcul, nous avons négligé toutes les résistances de contact entre la queue d'aronde et la masse thermique et entre le support d'échantillon et l'échantillon. Mais les expériences ont prouvé qu'on peut les rendre négligeables à des températures supérieures à 4°K si l'on prend quelques précautions. Les surfaces de contact de la queue d'aronde et de la masse thermique étaient bien planes, couvertes d'un film mince de graisse Apiezon N et fortement serrées l'une sur l'autre. Cette résistance permet des mesures dans tout le domaine : des températures entre 20 et 100°K peuvent être atteintes, sans dissipation excessive de puissance à cause de la forte diminution de K_{Cu} dans cette gamme. Au-dessous de 4°K, le flux de chaleur disponible est toujours suffisant pour effectuer des mesures précises (voir paragraphe I.3.2.).

I.1.2. Les colliers

A cause de la grande fragilité des cristaux de LiF et de son important coefficient de dilatation entre la température ambiante et celle de l'azote liquide, nous avons intercalé entre le support de l'échantillon (10), les colliers de mesures (20) et les colliers de chauffage (19) d'une part, et l'échantillon d'autre part, des feuilles d'indium couvertes d'un film d'Apiezon N, et nous avons serré ces colliers par l'intermédiaire de ressorts en bronze phosphoreux.

Les détails de ce système de contact sont représentés sur la figure (I.2.) dans le cas d'une prise de température constituée par des colliers en cuivre à fentes parallèles. La largeur de leur surface de contact avec l'échantillon a été réduite à 0,3 mm, afin de se rapprocher le plus possible des conditions d'application de la loi de Fourier. Les colliers sont isolés électriquement l'un de l'autre à l'aide de vis gainées de plastique thermorétracté et de rondelles en alumine. Cela nous a permis d'installer, en plus d'une paire de résistances de Ge, deux thermocouples différentiels en vue d'un étalonnage par comparaison.

Le collier (figure I.1. 9) qui serre l'échantillon contre son support a été isolé de la même façon de la masse ; il a servi de prise de température d'un thermocouple absolu, qui pouvait être étalonné à l'aide d'une résistance de Ge logée dans ce collier. Nous avons en effet constaté la nécessité d'étalonner "in situ" les thermocouples (voir paragraphe 2.2.3).

Comme source froide pour les thermocouples, nous avons utilisé des colliers (figure I.1. 13) en cuivre serrés sur un saphir (figure I.1. 14), qui lui-même est vissé sur la masse thermique. Nous avons choisi le saphir à cause de son excellente conductibilité thermique et de sa résistance électrique quasi infinie. La température d'un de ces colliers 16 peut être suivie par une résistance de Ge.

Pour le chauffage HI en tête de l'échantillon (figure I.1 19) et pour celui du support d'échantillon H2 (figure I.1 21) nous avons utilisé des résistances bobinées et vitrifiées du type Sfernice, soudées dans les trous des colliers avec l'alliage de Wood. Elles ont une puissance de 3 W et une résistance de 1000 Ω pour HI et 100 Ω pour H2. Ces valeurs ne dépendent pratiquement pas de la température.

Les colliers et le support d'échantillon sont utilisables pour tous les échantillons rectangulaires, dont la largeur est comprise entre 1,5 et 5 mm.

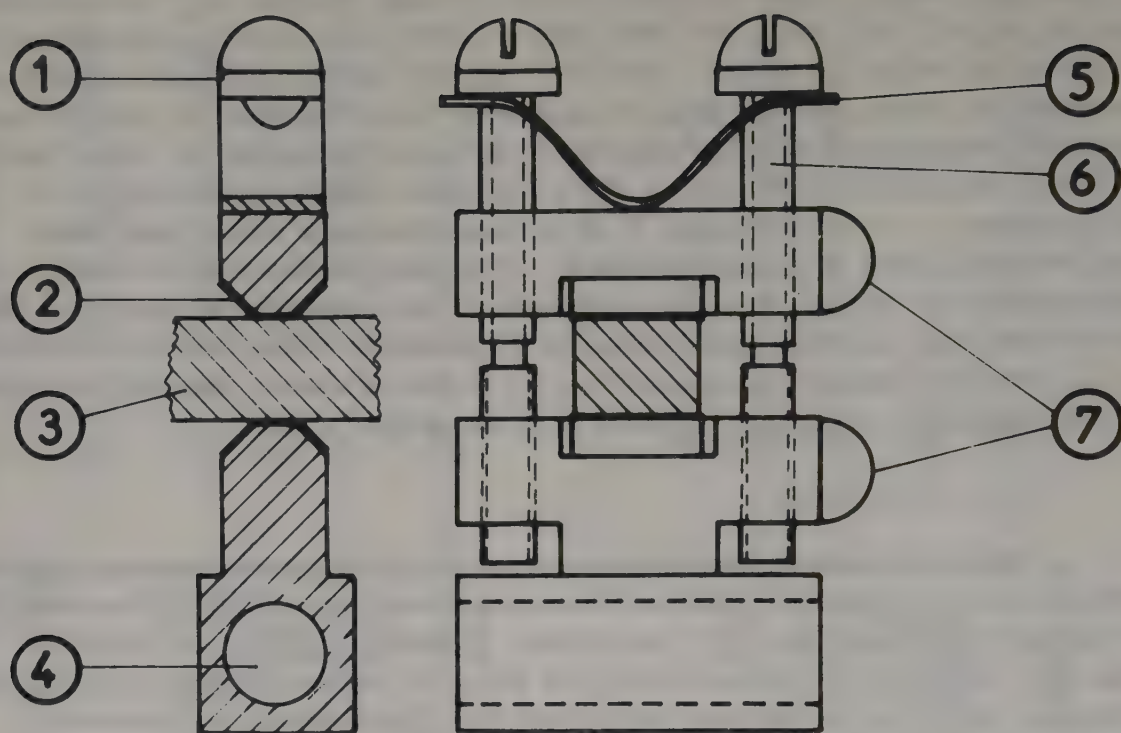
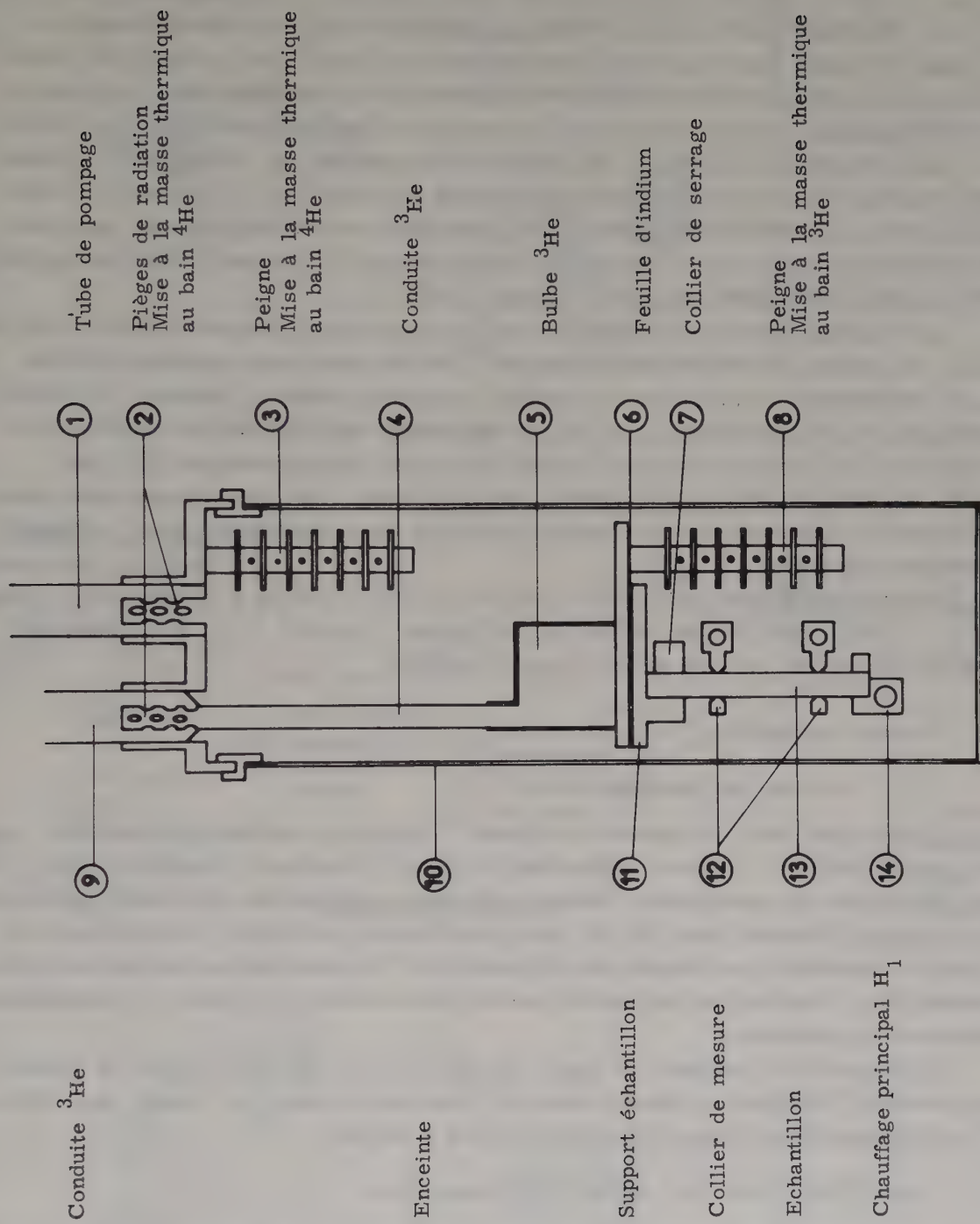


Figure I.2. Collier pour la mesure du gradient de la température

- ① Rondelle en alumine
- ② Feuille mince d'indium
- ③ Echantillon
- ④ Logement pour une sonde de Ge
- ⑤ Ressort en bronze phosphoreux
- ⑥ Vis gainée de plastique thermorétracté
- ⑦ Soudures d'alliage de Wood pour le thermocouple différentiel



- Figure I.3 -

Cellule de mesure de conductibilité thermique entre 0,45 et 2 K

I.2. Les mesures entre 0,45 et 2°K

La figure I.3. représente le schéma du calorimètre utilisé pour les mesures entre 0,45 et 2°K. Le bulbe à hélium 3 (5) sur lequel est fixé le support d'échantillon (11) est isolé par le vide de la paroi (10) qui baigne dans l'hélium 4 à la température de 1,2°K. L'hélium 3 est condensé dans le bulbe et sert de source froide. Le problème essentiel à résoudre était le contact thermique entre l'échantillon et le bulbe. Les surfaces de contact furent dorées et une feuille d'indium couverte d'Apiezon N fut intercalée entre le bulbe et le support d'échantillon. Avec trois vis nous les avons serrées fortement l'une sur l'autre.

Les éléments de chauffage, les prises de température et la fixation de l'échantillon sont identiques à ceux utilisés dans les mesures au-dessus de 1,3°K, sauf le chauffage H2 proche de la source froide, pour lequel nous avons choisi une jauge de contrainte type Micro-Mesure de 350 Ω avec une surface chauffante de $2 \times 1,5 \text{ mm}^2$. Elle est montée entre l'échantillon et le collier de fixation (figure I.3 7).

Le couplage direct de l'échantillon sur le bulbe nous a permis de faire varier la température de mesure en pompant sur le bain de ^3He avec une pompe primaire SAEMA 2 002 H. La température la plus basse à laquelle nous avons réussi à mesurer la conductibilité thermique de nos échantillons avec un flux de chaleur de $1 \mu\text{W}$ et une différence de température de $2 \cdot 10^{-3}$ deg se situe vers 0,45°K. Avec une pompe secondaire du type "Saphir 30", qui est installée sur le cryostat, on peut obtenir des températures plus basses, mais la stabilité en température de la source froide est alors insuffisante pour la mesure de conductibilité thermique.

Les fils électriques sont mis à la température du bain d'hélium 4 (1,2°K) sur le peigne (figure I.3 3) et à celle du bloc à ^3He sur le "peigne" (figure I.3 8) à l'aide des poteaux en cuivre, isolés par une mince couche d'araldite.

I.3. Circuits électriques

I.3.1. Circuits de chauffage

Nous avons deux résistances à alimenter : celle du chauffage principal (HI), qui fournit le flux de chaleur à travers l'échantillon et celle du chauffage d'appoint H2, qui permet de faire varier la température moyenne indépendamment du flux de chaleur principal. Seule la puissance P dégagée dans HI doit être mesurée avec précision. Les schémas des deux circuits de chauffage sont donnés sur la figure I.4. Les tensions aux bornes des résistances peuvent être réglées par des potentiomètres hélicoïdaux à 10 tours, qui commandent des transistors de puissance.

La mesure des tensions aux bornes de HI et de la résistance étalon de 1 000 Ω permet de calculer la puissance dissipée dans HI. Ces deux mesures de tension sont effectuées à l'aide d'un voltmètre digital (Hewlett Packard 3 440 A).

I.3.2. Les circuits de mesure des températures

La résistance des sondes de germanium est mesurée par la méthode "de 4 fils" (figure I.4.). Le courant I_r est mesuré à l'aide d'une résistance étalon RE (figure I.4). Pour avoir un courant I_r très stable et très faible (de 0,1 à 10 μA) on fait débiter une pile de 90 V dans une série de résistances de fortes valeurs.

Les tensions aux bornes de la sonde et de RE, comme celle du thermocouple différentiel, ont été déterminées par une méthode d'opposition avec un dispositif de mesure classique, composé des éléments suivants (figure I.4) :

- un commutateur à 6 voies sans f.e.m. parasites,

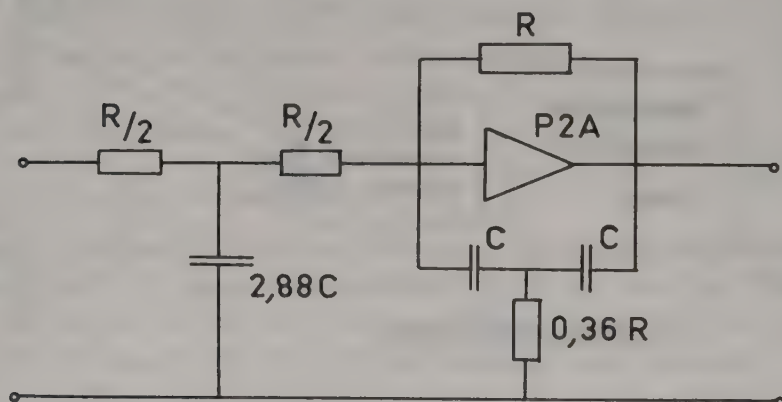
- un potentiomètre Diesselhorst (à impédance constante de 10Ω) qui donne $0,1 \mu V$ par plot,
- un milli-microvoltmètre Keithley 149 à courant continu, dont le bruit de fond est extrêmement faible (de l'ordre de 3 nV pour une impédance de 100Ω),
- et pour la lecture des résultats, soit un enregistreur Meci, soit un voltmètre digital branché sur la sortie du Keithley.

La résistance thermique fixée entre l'échantillon et le bain cryogénique, adaptée aux mesures au-dessus de $4,2^\circ K$ nous impose des gradients thermiques très faibles le long de l'échantillon pour des températures au-dessous de $2^\circ K$. Bien que le pouvoir thermoélectrique soit de $10 \mu V/\text{deg}$ à ces températures, il est nécessaire d'avoir un bruit de fond inférieur à $5 \cdot 10^{-9} \text{ V}$ pour pouvoir mesurer une différence de température de 10^{-2} deg avec une précision de 5% . Le bruit de fond dû au potentiomètre et au Keithley est inférieur à cette limite, pour une impédance de source de 100Ω , si les deux appareils sont bien blindés.

Pour éliminer les bruits de fond parasites introduits par les fils contre le dispositif de mesure et le cryostat, nous avons séparé les fils de mesure de ceux de chauffage par des gaines de fibre de verre dans le cryostat, et nous les avons blindés à l'extérieur du cryostat par un tube en cuivre, de 1 mm d'épaisseur.

De plus, nous avons installé entre le microvoltmètre et l'enregistreur un filtre passe-bas, mis au point par ZANKEL (1966). Le schéma du filtre passe-bas est le suivant :

Figure I.5



Sa fonction de transfert est :

$$\frac{Z_e}{Z_s} = \frac{1}{1 + 2 i 0,6 T \omega - T^2 \omega^2}$$

avec $T = 2\pi C R \cdot 0,36$

Sa fréquence de coupure est donnée par la relation

$$\omega_c = \frac{1}{0,36 C R}$$

Nous avons choisi $\omega_c = \frac{1}{10}$ Hertz, ce qui nous a permis d'éliminer les parasites supérieurs à cette fréquence. Le seul inconvénient de ce filtre est son temps de réponse très long.

2 - THERMOMETRES

2.1. Choix des thermomètres

Nous avons cherché des thermomètres reproductibles qui possèdent une grande sensibilité dans toute la gamme entre 1,2°K et 100°K. Pour la détermination de la température moyenne T_m , nous avons choisi une sonde de germanium Honeywell Series II (800 Ω à 4,2°K), dont la sensibilité permet d'obtenir une précision sur T_m supérieure à 1 % dans toute la gamme entre 1,2°K et 100°K. La mesure du gradient thermique a été effectuée à l'aide d'un thermocouple AuFe/Chromel (or d'une pureté spectroscopique avec 0,03 pour cent atomique de fer) dont le pouvoir thermoélectrique reste supérieur à 10 $\mu V/deg$ de 1°K jusqu'à la température ambiante. Ce thermocouple a été étudié par BERMAN et al. (1964) qui ont montré qu'il possède une reproductibilité meilleure que 0,1 % s'il est soigneusement traité. En plus, il ne montre pas les inconvénients du thermocouple AuCo/Cu (variations et inhomogénéités du pouvoir thermoélectrique), dus au fait que le cobalt en solution sursaturée a tendance à précipiter. Ce danger n'existe pas pour les fils d'AuFe, vu leur faible concentration en fer.

De plus, la faible conductibilité thermique du chromel ($4 \cdot 10^{-2} W cm^{-1} deg^{-1}$ à 4,2°K) évite des pertes de chaleur sur les prises de température, qui peuvent sérieusement perturber la mesure. Au-dessous de 20°K, la grande sensibilité des sondes de Ge offre aussi la possibilité de mesurer le gradient de température. Nous l'avons utilisée pour contrôler le pouvoir thermoélectrique du thermocouple.

Pour la gamme entre 0,3 et 2°K, nous avons choisi des résistances de Ge de provenance Cryo-Cal type CR 100, qui varient de 300 Ω à 12 000 Ω quand T varie de 2 à 0,3°K. Ces valeurs des résistances sont faciles à mesurer et leur sensibilité est assez grande pour déterminer avec suffisamment de précision à la fois le gradient thermique et la température moyenne.

2.2. Etalonnage des thermomètres

2.2.1. Résistances de Ge Honeywell Séries II

Pour étalonner ces sondes, nous avons utilisé au-dessus de 4,2°K un thermomètre à gaz à volume constant, construit et décrit par MM. de COMBARIEU et PILON (1966). Entre 1,2 et 4,2°K, nous avons étalonné les sondes par rapport à la tension à la vapeur du bain d'hélium 4. Le calorimètre (figure I.1) était rempli de gaz d'échange (He sous $p = 1 mm Hg$) pour assurer un bon contact thermique entre le bain et les résistances. La pression du bain d'hélium fut mesurée au niveau de la masse thermique à l'aide d'un bulbe à tension de vapeur.

La résistance des sondes de ce type varie de 15 000 Ω à 5 Ω de 1,2 à 100°K. Dans des intervalles limités de température entre 1,2 et 4,2°K ou entre 10 et 40°K, on peut approximativement représenter la courbe $T = f(R)$ par des relations linéaires entre $\log R$ et $\log T$ ou entre $\log R$ et T^{-1} . Il semble qu'il n'existe pas une expression simple qui donne une relation précise dans tout le domaine.

Nous avons utilisé une méthode de dépouillement graphique mise au point par M. DOULAT à l'aide des fonctions auxiliaires :

$$K = T \sqrt{R} \quad \text{et} \quad s = \frac{R}{T} \frac{dT}{dR} = \left(\frac{R}{K} \frac{dK}{dR} - 0,5 \right)$$

qui varient peu. Elles sont représentées sur la figure 1.6. On remarque le mauvais accord à 4,2°K entre les deux étalonnages (2 % de différence), probablement dû à une erreur systématique du thermomètre à gaz pour des températures inférieures à 10°K. Ayant eu

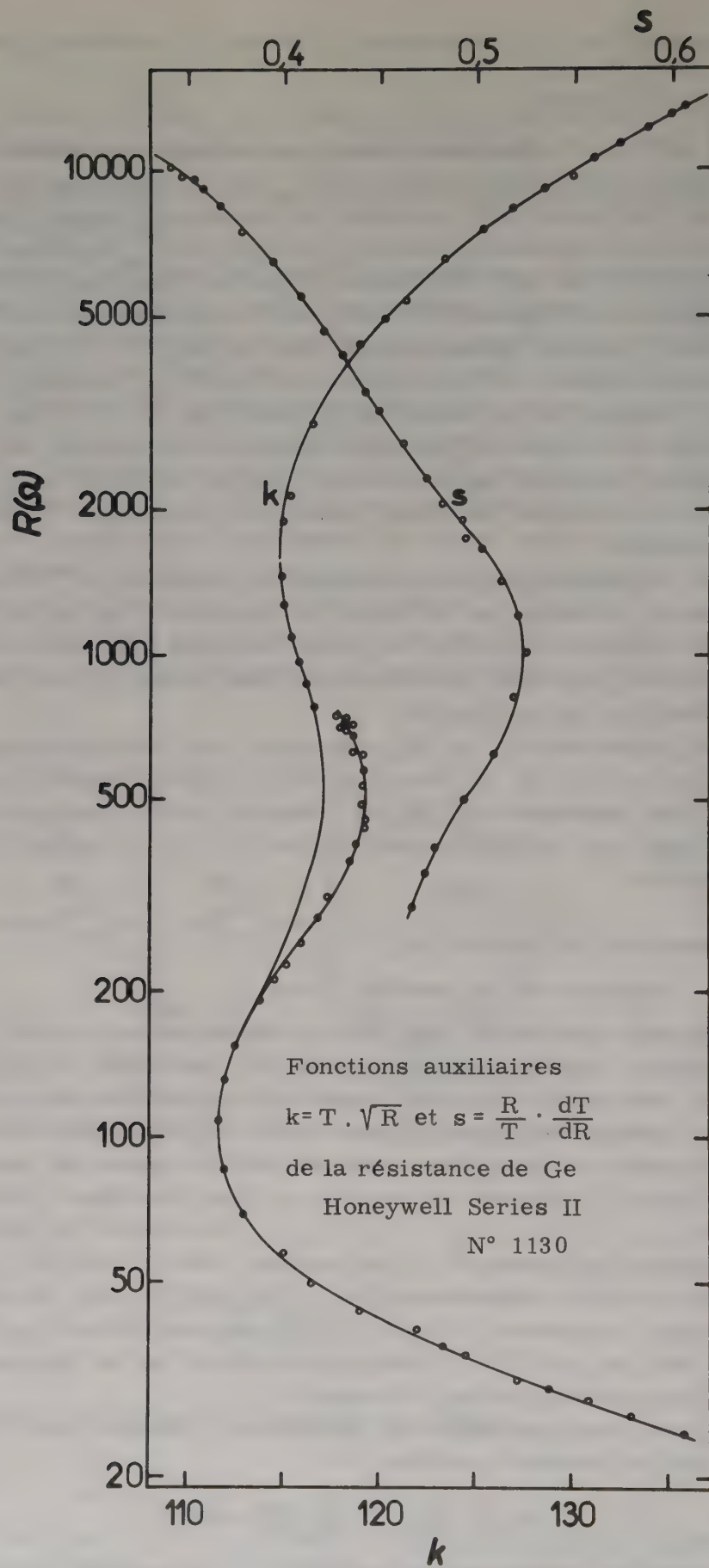


Figure I.6

plus confiance dans les résultats obtenus avec la tension de la vapeur de l'hélium, nous avons prolongé cette courbe jusqu'à ce qu'elle rattrape celle obtenue avec le thermomètre à gaz. Cette procédure est certainement discutable, mais nous n'avons pas vu une meilleure solution. C'est seulement récemment que sont apparues sur le marché des résistances de germanium, dont la précision de l'étalonnage est meilleure que 0,2 pour cent dans tout le domaine entre 1,5 et 100°K.

2.2.2. Résistances de germanium Cryo Cal CR 100

Au-dessous de 1°K, nous avons utilisé comme thermomètre primaire un seul paramagnétique : l'alun du fer ammonium ; la susceptibilité magnétique est inversement proportionnelle à la température et la mesure de température se ramène à la mesure d'une inductance mutuelle. La bobine de la mutuelle est vissée à la place du support d'échantillon sur le bloc d'hélium 3, sur lequel les résistances de germanium à étalonner sont fixées. La procédure d'étalonnage est décrite en détail dans la thèse de JC. MICHEL (1967).

Les résultats de cet étalonnage ont été dépouillés de la même façon que les résistances Honeywell. La figure 1.7 montre les fonctions

$$k = T \sqrt{R} \quad \text{et} \quad s = \frac{R}{T} \frac{dT}{dR}$$

2.2.3. Thermocouple Au Fe/Chromel

Entre 4,2 et 100°K, nous avons étalonné ce thermocouple à l'aide du thermomètre à gaz cité plus haut. Une soudure du thermocouple était en contact thermique avec le bulbe, l'autre était soudée sur le couvercle de la cellule immergée dans le bain cryogénique. Cette soudure froide était isolée électriquement du couvercle par l'intermédiaire d'une perle de verre pour faciliter des mesures électriques. Malheureusement, cette perle de verre a introduit une résistance thermique considérable entre la soudure froide et le bain cryogénique (10 % de celle du fil d'or) aux températures de l'hélium liquide. A plus hautes températures (> 20°K) cette résistance devient négligeable devant celles des fils du thermocouple. Pour cette raison, nous n'avons retenu de cet étalonnage que les résultats obtenus avec la source froide à la température de l'hydrogène ou de l'azote liquide.

Au-dessous de 20°K, nous avons donc étalonné le thermocouple dans le calorimètre utilisé pour les mesures de conductibilité thermique (figure 1.1). La soudure froide (16) et la soudure chaude (9) se trouvent sur des colliers, dont les températures sont mesurées avec des sondes de germanium.

Malgré tous les moyens mis en oeuvre pour le contact thermique entre la source froide et le bain cryogénique, nous avons constaté, comme on peut le voir sur la figure 1.8, que la température de la source froide (T_{sf}) dépend toujours de celle de la source chaude (T_{sc}). Ceci peut être dû au flux de chaleur dans le fil d'or ou à l'écart de température entre la masse thermique et le bain cryogénique, créé par le flux de chaleur provenant de l'échantillon. Cet écart de température $T_{sf} - T_b$ introduit une erreur négligeable pour des températures mesurées à partir de l'hydrogène liquide ou de l'azote liquide, étant donné l'incertitude de leurs points d'ébullition et la valeur absolue de la température. Aux températures de l'hélium liquide, il faut tenir compte de cet écart, si l'on veut utiliser le thermocouple Au Fe/Chromel comme thermomètre absolu.

A partir des valeurs d'étalonnage de la f.e.m. du thermocouple $E(T)$ en fonction de la température, nous avons calculé le pouvoir thermoélectrique

$$S(T) = - \frac{d}{dT} E(T)$$

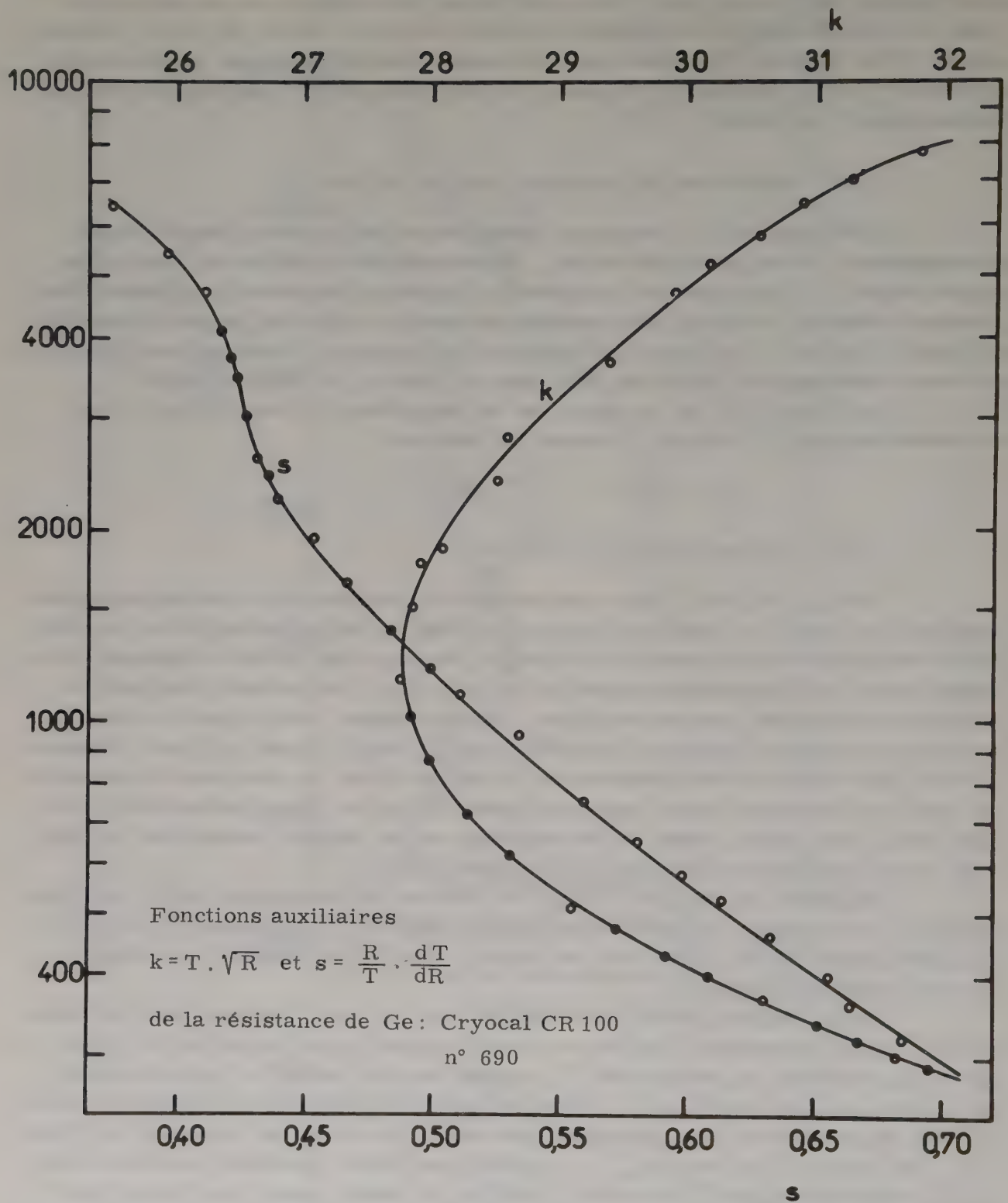


Figure I.7

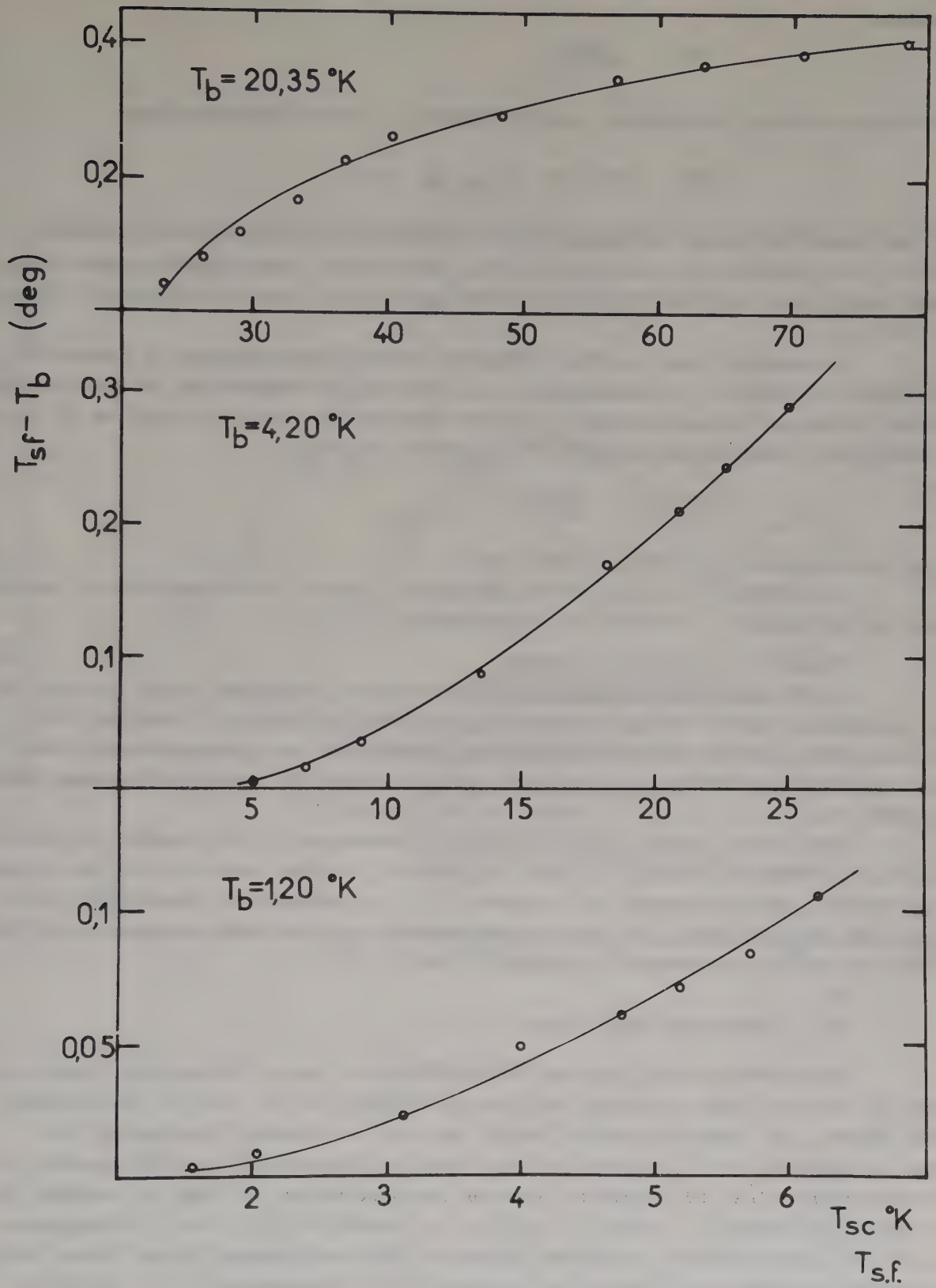


Figure I.8 - Variation de la température de la soudure froide du thermocouple Au Fe Chromel $T_{sf} = f(T_{sc})$

par une méthode graphique indiquée par BERMAN et al. [5]. Ils ont utilisé la fonction auxiliaire

$$f(T) = \frac{E(T)}{T - T_{\text{ref}}}$$

qui varie peu avec la température, pour en déduire le pouvoir thermoélectrique

$$S(T) = f(T) + (T - T_{\text{ref}}) \frac{d}{dT} f(T)$$

$S(T)$ peut aussi être mesuré directement par comparaison avec d'autres thermocouples, soit avec des sondes de Ge, soit avec un autre thermocouple. Pour effectuer cette comparaison, nous avons isolé électriquement les deux parties des prises de température (figure 1.1 20).

Ce dispositif nous a permis d'effectuer des étalonnages pendant la mesure de conductibilité thermique. La connaissance de la différence de température ΔT entre les deux colliers, créée par le flux de chaleur à travers l'échantillon, donne la possibilité de calculer la sensibilité du thermocouple inconnu $S(T)_{\text{inc}}$ avec la relation

$$S(T)_{\text{inc}} = \frac{\Delta E}{\Delta T}$$

si ΔE est la tension à ses bornes due à ΔT .

Sur la figure 1.9, nous avons représenté le pouvoir thermoélectrique du thermocouple Au Fe/Chromel, en fonction de la température :

Courbe A : mesures de Berman

Courbe B : notre étalonnage d'un thermocouple, constitué d'un fil d'or de 0,05 mm, provenance Johnson-Matthey, et d'un fil de chromel de 0,09 mm, fourni par Meci. Les points sur la courbe B ont été obtenus par comparaison avec un thermocouple mis à notre disposition par Berman. On remarque que l'écart entre la courbe et les points dépasse rarement 2 %.

Nous avons mesuré $S(T)$ de plusieurs thermocouples Au Fe/Chromel, les fils d'or provenant de différentes bobines et ayant, en principe, la même teneur en fer. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 1.10. La différence de sensibilité entre le fil de 0,08 mm et celui de 0,05 mm est certainement due à une faible variation de la teneur en fer, qui influence fortement $S(T)$ (BERMAN 1963).

2.3. Réalisation d'une mesure

Pour déterminer le gradient de température le long de l'échantillon, nous avons utilisé la méthode à deux chauffages décrites par HOWLING et al. (1965) et ZAVARITSKY (1959) (figure I.II). Dans un premier temps, on utilise le chauffage principal H1, qui fournit la puissance P et on mesure sur les prises de température P1 et P2 distantes de 1 les températures $T1$ et $T2$ (courbe a). Dans un deuxième temps, on coupe le chauffage H1 et on règle H2 de manière à ramener P1 à $T1$. A ce moment, P2 se trouve à la température $T1$, s'il n'y a pas de pertes thermiques (courbe b). Mais les diverses pertes créent toujours un gradient de température parasite, qui ramène P2 à la température T_2 , et on trouve pour le gradient réel dû au flux de chaleur P

$$\text{grad } T = \frac{dT}{dx} = \frac{(T1 - T2) - (T1 - T2')}{1}$$

Si l'on utilise un thermocouple différentiel, on mesure la tension aux bornes du thermo-

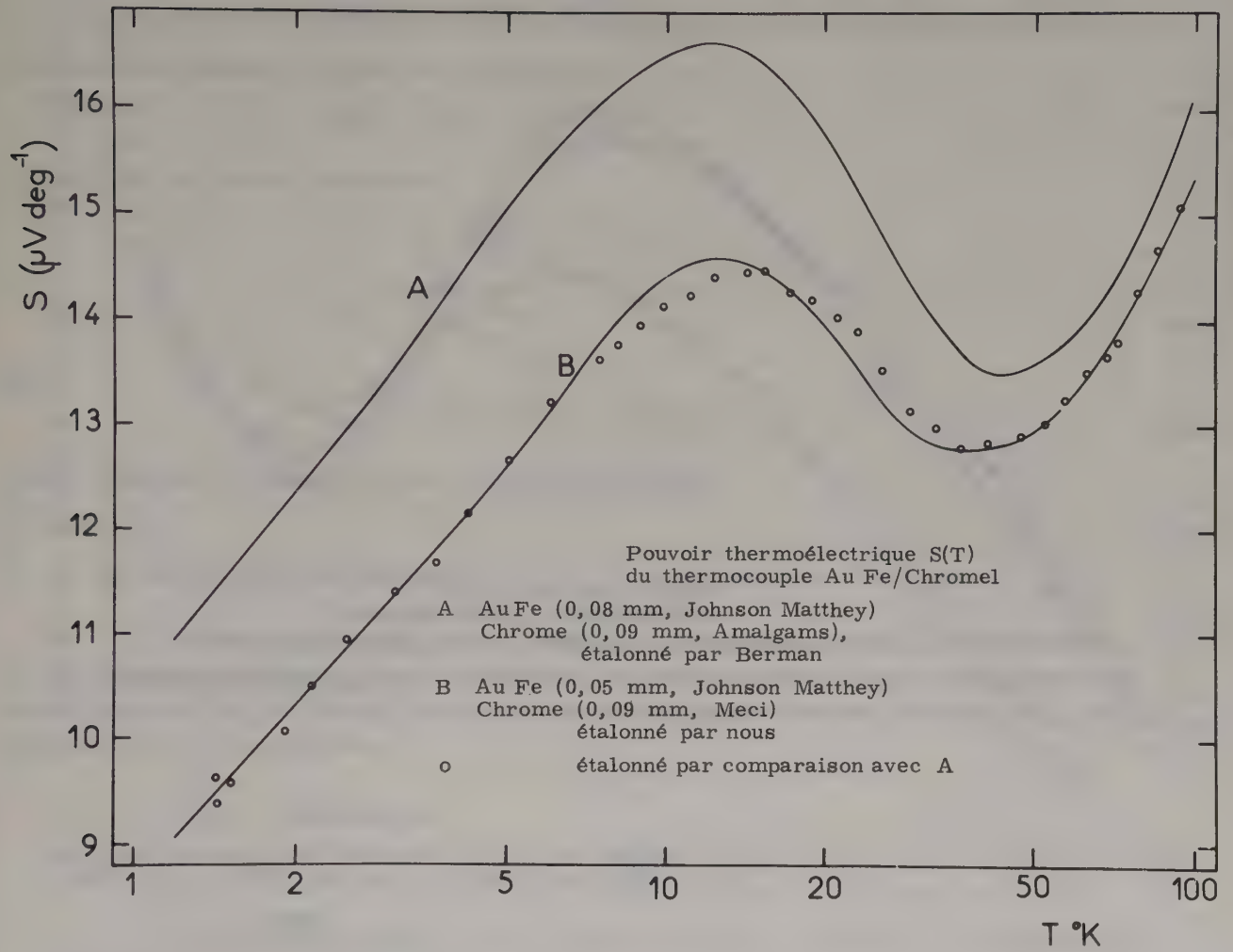


Figure I.9

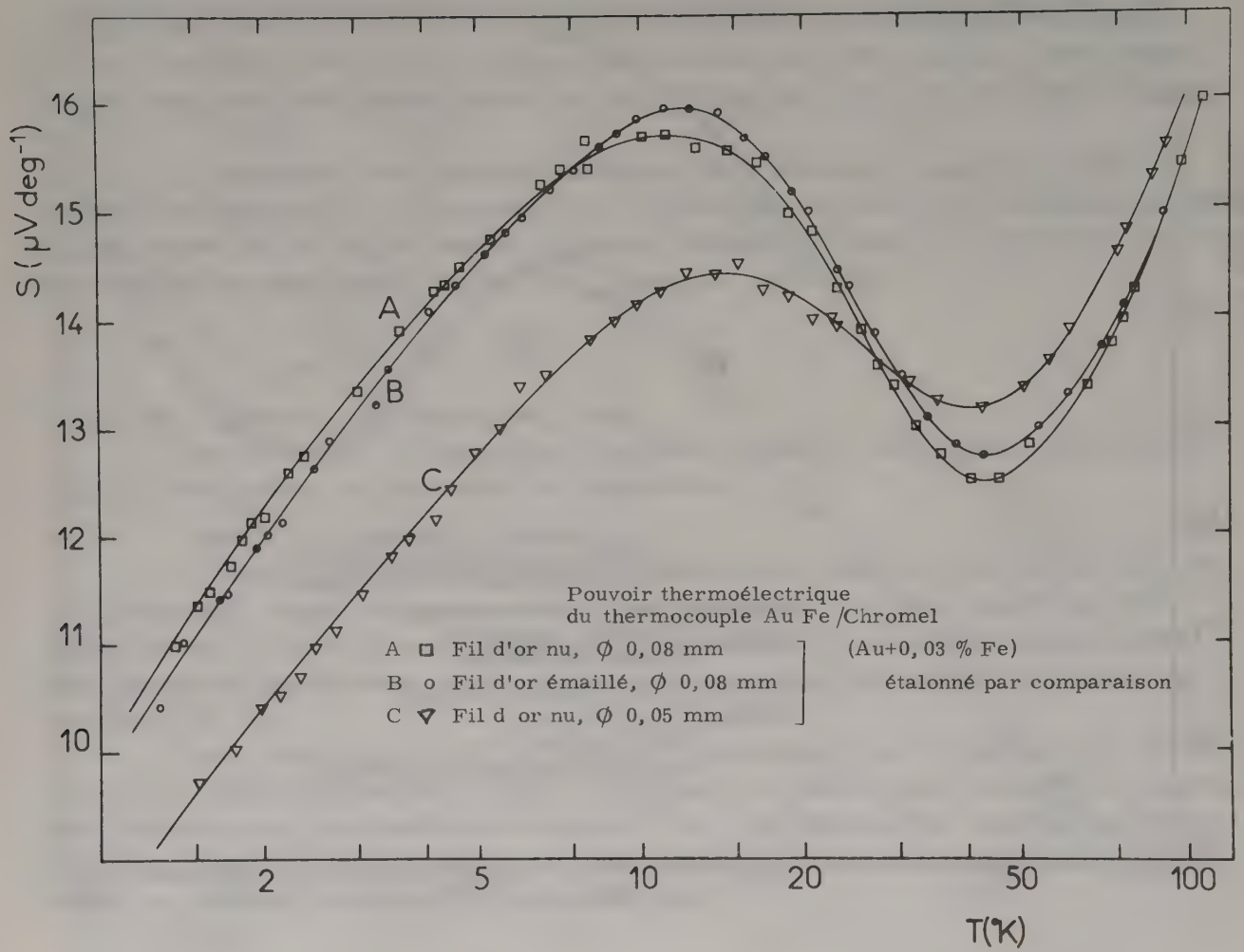


Figure I.10

couple ΔE dans les deux cas :

$$\Delta T = \frac{(\Delta E_p - \Delta E_o)}{S(T)}$$

Les mesures sont faites par rapport au zéro du potentiomètre obtenu sur le court-circuit du commutateur. Cette méthode permet d'éliminer également les tensions parasites dans le circuit de mesure.

Lorsqu'on travaille avec des résistances de germanium, on peut simplifier :

$$\Delta T = 1 \text{ grad } T = T_2' - T_2$$

qui peut être calculé à partir de la différence

$$\Delta R = R(T_2') - R(T_2)$$

à l'aide de la fonction auxiliaire

$$s = \frac{R}{T} \frac{dT}{dR}$$

$$\Delta T = \frac{\Delta R T_m s}{R_m}$$

avec

$$R_m = \frac{1}{2} (R(T_2') + R(T_2))$$

Cette méthode ne demande qu'une résistance étalonnée.

3 - LA PRECISION DES MESURES

La mesure de conductibilité thermique nécessite à la fois la détermination de la température moyenne T_m de l'échantillon, du flux de chaleur P , de la différence de température ΔT et du facteur géométrique $1/s$. Ces grandeurs sont entachées des erreurs systématiques et accidentelles.

3.1. Erreurs systématiques

3.1.1. Erreur sur la température moyenne T_m

L'erreur systématique la plus importante sur T_m provient de l'étalonnage des sondes de Ge, utilisées comme thermomètres absolus. Au-dessous de 4,2°K, l'erreur des étalonnages effectués à l'aide de la tension de vapeur du bain d'hélium et de la susceptibilité de l'alun de fer ammoniacal est inférieure à 2 %. Entre 4,2 et 20°K, l'erreur introduite par l'étalonnage avec le thermomètre à gaz ne doit pas dépasser 4 %, si l'on tient compte de l'écart entre la courbe de la fonction auxiliaire $k = T \sqrt{R}$ sur la figure 1.6. Au-dessous et au-dessus de 4,2°K. Au-dessus de 20°K, l'erreur est de nouveau inférieure à 2 %.

Une autre erreur systématique sur T_m peut provenir d'un flux de chaleur à travers une résistance thermique de contact entre l'échantillon et la sonde. Nous avons rendu négligeable cette erreur par la réalisation d'un bon contact thermique (voir paragraphe 1.1.2) entre l'échantillon et les colliers et par l'utilisation de fils de chromel d'une grande résistance thermique pour la mesure.

3.1.2. Erreur sur la différence de température ΔT

Le gradient thermique admissible a été étudié par THOMAS (1962). Il trouve

en première approximation une erreur systématique due au gradient thermique :

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{n(n-1)}{6} \left(\frac{\Delta T}{T} \right)^2$$

pour une variation de K, en fonction de T de la forme $K = \alpha T^n$. Le cas le plus défavorable est généralement celui pour lequel $n = 3$ (diffusion des phonons sur les parois d'échantillon). Pour que cette erreur soit de l'ordre de 10^{-2} nous nous sommes limités à $\Delta T \approx 3 \cdot 10^{-2} T$.

Une erreur très importante provient de l'étalonnage des thermomètres. Nous avons mesuré ΔT entre 1,2 et 100°K avec un thermocouple différentiel Au Fe/Chromel, dont la précision de l'étalonnage est meilleure que 3 % dans tout le domaine. Au-dessous de 10°K, nous avons pu contrôler ces mesures avec des résistances de Ge, qui permettent de déterminer ΔT avec une erreur systématique de 4 %. Pour les mesures entre 0,45 et 2°K, dans l'appareil à ^3He , nous avons utilisé exclusivement des résistances de Ge. La précision sur la fonction auxiliaire $s = \frac{R}{T} \frac{dT}{dR}$ était meilleure que 2 %, ce qui donne avec celle sur T_m une erreur de 4 %.

La résistance de contact R_c entre l'échantillon et les prises de température peut introduire une erreur considérable, si R_c devient comparable à la résistance thermique du fil d'or du thermocouple différentiel. Au lieu du vrai T on mesure toujours ΔT_{mes} trop petit, car

$$\Delta T_{\text{mes}} = \Delta T - (\Delta T_{p1} + \Delta T_{p2})$$

où ΔT_{p1} et ΔT_{p2} sont les écarts de température dûs aux résistances de contact.

D'après BERMAN (1956) la conductance thermique R_c^{-1} du contact dépend linéairement de la pression exercée sur le contact et aux températures de l'hélium liquide, R_c varie comme T^{-2} . L'erreur atteint alors sa plus grande valeur à la température la plus basse à laquelle un thermocouple différentiel est utilisé, c'est-à-dire dans notre cas 1,3°K. Il est pratiquement impossible d'évaluer cette erreur. Mais des expériences effectuées au-dessous de 2°K (figure 1.12) montrent qu'on peut la rendre négligeable, vu la différence entre la courbe mesurée dans l'appareil à ^3He avec des sondes de Ge exclusivement et celle mesurée avec l'appareil classique, si l'on prend les précautions décrites dans le paragraphe 1.1.2.

3.1.3. Erreurs sur le flux de chaleur P

Elles proviennent du fait que la puissance mesurée P n'est pas identique au flux de chaleur qui traverse l'échantillon en raison d'une part de la résistance électrique des fils d'amenée du courant à H1 et d'autre part des pertes thermiques par conduction et par rayonnement. La conduction gazeuse est rendue négligeable en faisant régner dans la cellule de mesure un vide de l'ordre de $10^{-6} - 10^{-7}$ mm Hg. Cette pression est contrôlée à l'aide d'une jauge à ionisation, placée à l'entrée de la pompe à diffusion. Des mesures de $K(T)$ faites soit en pompant sur la cellule de mesure, soit en la fermant sur elle-même ont toujours donné le même résultat, ce qui montre bien l'absence de toute conduction gazeuse.

Nous avons relié tous les fils qui partent de l'échantillon (8 fils de chromel 40 cm de long et $\phi 8 \cdot 10^{-3}$ cm pour les sondes de Ge et le thermocouple différentiel et 2 fils de laiton 10 cm de long et $\phi 5 \cdot 10^{-3}$ cm pour le chauffage principal H1) directement à la masse thermique, qui se trouve à la température du bain cryogénique. Les pertes par conduction le long des fils ont été calculées dans les cas les plus défavorables, c'est-à-dire quand la différence entre la température du bain T_b et celle de l'échantillon T_m est maximale. Les valeurs de la conductibilité thermique du laiton et du chromel sont celles de WHITE (1968) et de SLACK (1961). Nous avons comparé ces pertes ($P_{\text{laiton}} +$

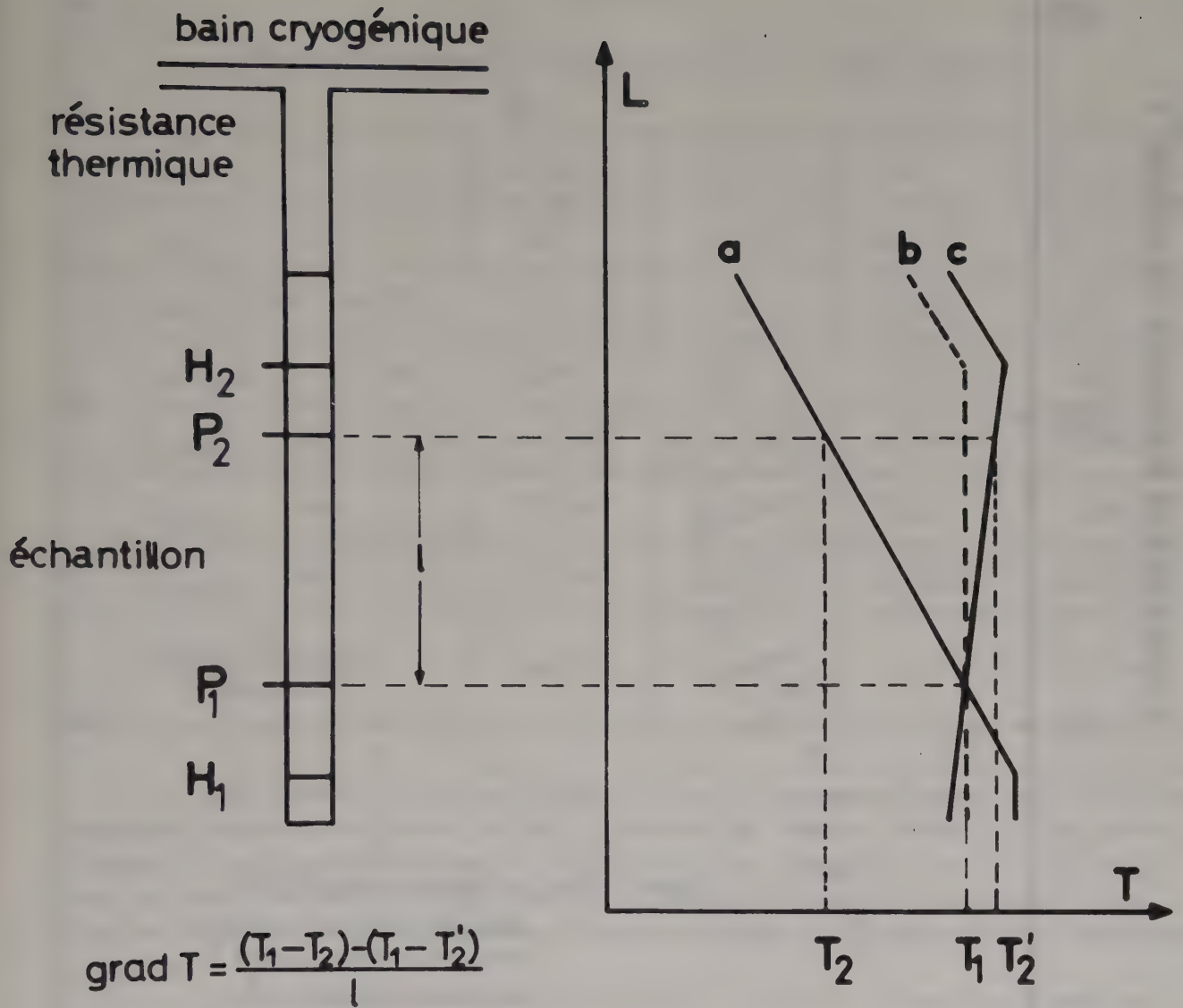


Figure I.11 - Variation de la température le long de l'échantillon

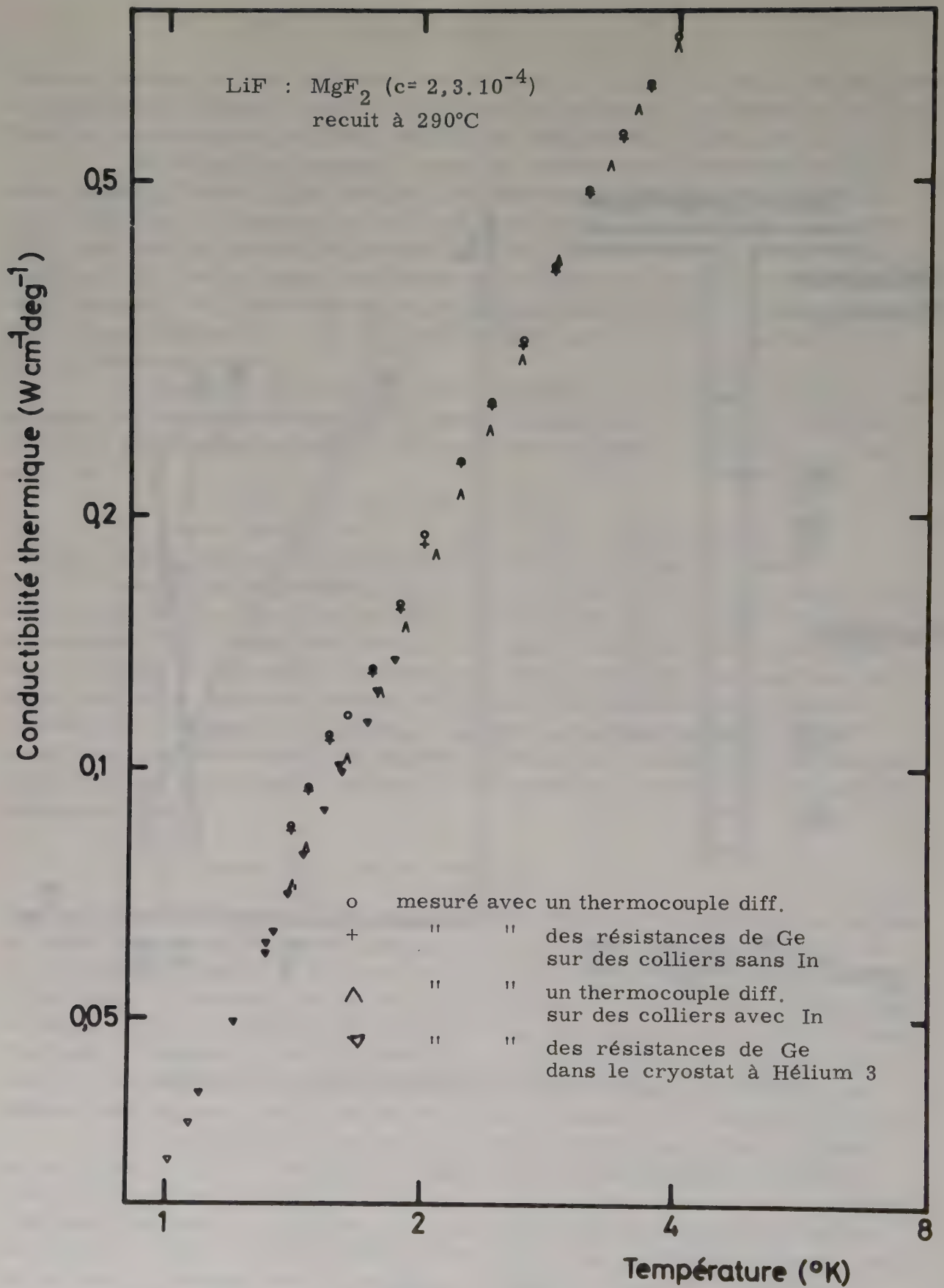


Figure I. 12

Influence de la résistance de contact
entre l'échantillon et les colliers sur $K(T)$

$P_{chromel}$) avec la puissance P_{mesure} , que nous avons utilisée pour mesurer $K(T)$ de notre échantillon le moins conducteur (LiF pur, irradié au ^{60}Co , dose $4,1.10^8$ rad) dans le tableau 1.1. On remarque que ces pertes ne dépassent jamais 0,5 % de la puissance envoyée à travers l'échantillon.

TABLEAU 1
PERTES THERMIQUES PAR CONDUCTION LE LONG DES FILS

T_b (°K)	1,2	1,2	4,2	20,3
T_m (°K)	1,3	4,7	22	80
K_{laiton} (W cm ⁻¹ deg ⁻¹)	0,01	0,015	0,078	0,31
$K_{chromel}$ (W cm ⁻¹ deg ⁻¹)	0,005	0,01	0,04	0,07
P_{mesure} (W)	$1,81.10^{-5}$	$1,87.10^{-4}$	$9,75.10^{-3}$	$3,18.10^{-2}$
P_{laiton} (W)	$5,1.10^{-9}$	$2,62.10^{-7}$	$7,01.10^{-6}$	$0,92.10^{-4}$
$P_{chromel}$ (W)	$6,5.10^{-9}$	$4,47.10^{-7}$	$9,21.10^{-6}$	$0,53.10^{-4}$
$\frac{P_{laiton} + P_{chromel}}{P_{mesure}}$	$0,6.10^{-3}$	$3,8.10^{-3}$	$1,7.10^{-3}$	$4,6.10^{-3}$

Une autre cause d'erreur systématique sur la puissance provient de la dérivation thermique créée par le fil d'or, qui sert à mesurer ΔT . Dans le tableau 1.2, nous avons comparé la conductance thermique $C = \frac{K \cdot s}{l}$ du fil d'or (longueur 6 cm, ϕ 8.10^{-3} cm) à celle de notre échantillon le moins conducteur (facteur de géométrie $1/s = 9,11$ cm⁻¹). L'erreur introduite par cette dérivation thermique est dans tout le domaine étudié inférieure à 0,25 %.

Le fait que la tension développée dans R_1 est prise non entre ses bornes mais au niveau de la masse thermique introduit une erreur sur la puissance puisque la tension est mesurée aux bornes de $(R_1 + r)$, r étant la résistance des fils d'amenée de courant (figure 1.4). On peut admettre que seulement la moitié de la puissance dégagée dans r atteint l'échantillon, l'autre moitié s'écoule vers la masse thermique. Dans notre cas, où $R_1 = 1\,000\,\Omega$ (indépendant de la température) et $r = 4\,\Omega$ à l'ambiante (et inférieure à cette valeur à basses températures) on peut déduire une erreur maximale sur P

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{r}{2 \cdot R_1} = 0,2 \%$$

Le calcul des pertes par rayonnement entre l'échantillon et l'enceinte est difficile à faire en raison du manque d'information sur les pouvoirs émissifs. Néanmoins, on peut faire une majoration en choisissant pour ceux-ci $\epsilon = 1$

$$P_{ray} = \sigma S (T_m^4 - T_B^4)$$

TABLEAU 1.2

CONDUCTANCE THERMIQUE
d'Au Fe ET DE LiF IRRADIE AU ^{60}Co
AVEC UNE DOSE DE $4,1 \cdot 10^{+8}$ RAD

T_m (°K)	1,2	4	20	80
$K_{\text{Au Fe}}$ (W cm $^{-1}$ deg $^{-1}$)	0,1	0,7	2,0	3,0
$C_{\text{Au Fe}}$ (W deg $^{-1}$)	$1,06 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
K_{LiF} (W cm $^{-1}$ deg $^{-1}$)	$0,43 \cdot 10^{-2}$	$3,78 \cdot 10^{-2}$	0,429	0,906
C_{LiF} (W deg $^{-1}$)	$0,47 \cdot 10^{-3}$	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$4,72 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
$\frac{C_{\text{Au Fe}}}{C_{\text{LiF}}}$	0,22 %	0,18 %	0,045 %	0,032 %

Avec σ (constante de Stefan) = $5,67 \cdot 10^{-12}$ (W cm $^{-2}$ deg $^{-4}$) et S (la surface rayonnante de l'échantillon et des colliers = 7 cm 2 , on obtient dans le cas le plus défavorable ($T_m = 80^\circ\text{K}$, $T_B = 20^\circ\text{K}$)

$$P_{\text{ray}} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ W}$$

Si l'on compare cette valeur avec la puissance envoyée à 80°K à travers l'échantillon (tableau 1), on peut déduire une erreur de 5 %.

Mais cette erreur, ainsi que celle introduite par les pertes le long des fils qui relient l'échantillon à la masse thermique (tableau 1) sont éliminées par notre méthode de mesure qui tient compte du flux thermique parasite avec une mesure de zéro du gradient thermique. Sur la figure 1.13, nous avons tracé ΔE_o du thermocouple différentiel en fonction de la température. ΔE_o reste pratiquement constante pour les différents bains cryogéniques jusqu'à 50°K ; on note ensuite une forte augmentation, provoquée par les pertes par rayonnements.

La somme des erreurs dues à la dérivation thermique du thermocouple différentiel et à la résistance des fils d'amenée du courant ne dépasse pas 0,5 %.

Les mesures de puissance effectuées dans l'appareil à ^3He sont entachées seulement d'une erreur, due à la résistance des fils d'amenée du courant (0,25 %). Les autres erreurs sont négligeables, les pertes par rayonnement à cause de la faible valeur de la température moyenne et celles par conduction le long des fils à cause de la petite différence de température entre la source froide et l'échantillon.

3.1.4. Erreurs sur le facteur géométrique 1/s

L'erreur sur la mesure du facteur de géométrie est difficile à évaluer. BERMAN (1951) a effectué une série de mesures de conductibilité thermique, dans laquelle il a fait varier systématiquement la distance entre les deux prises de température sur un échantillon.

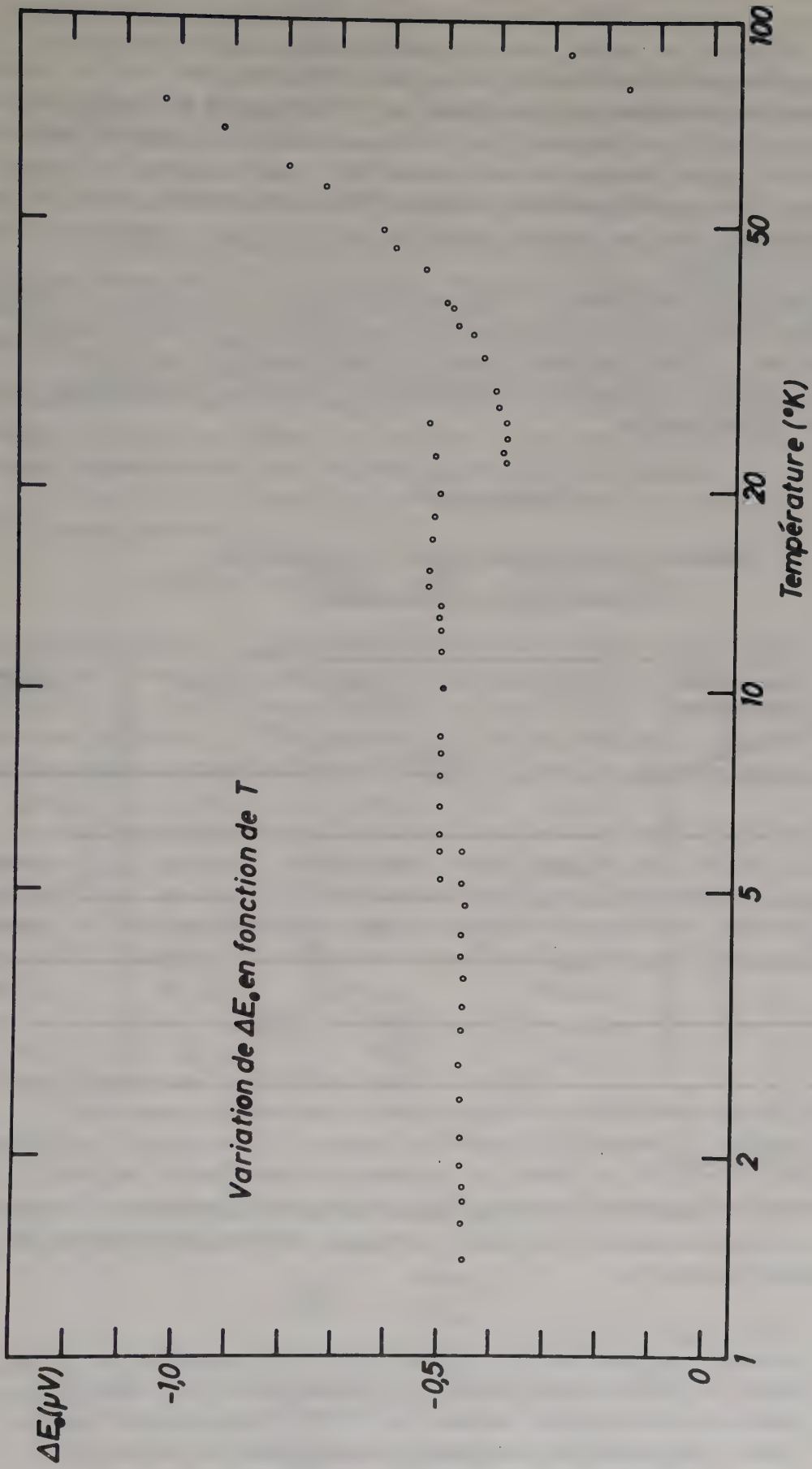


Figure I. 13

Après ces expériences, il semble qu'on peut prendre pour la largeur effective 1 la distance entre les centres de deux colliers. Mais il est évident qu'on doit réduire le plus possible le flux de chaleur à travers les colliers, pour que chaque collier puisse se mettre à la température moyenne de l'endroit de l'échantillon sur lequel il est fixé.

Quoiqu'on puisse diminuer les incertitudes sur 1 en séparant les colliers le plus possible, il existe une limite inférieure pour la distance entre le chauffage H1 et le collier P1, et entre le support d'échantillon et le collier P2 à cause des effets de bout qui perturbent le régime d'écoulement linéaire de la chaleur. Nous avons pris pour cette distance la largeur de l'échantillon. Cela est suffisant d'après Berman (1951) pour rendre cette perturbation négligeable ($< 0,1 \%$).

La distance entre les colliers a varié entre 17 et 10 mm. La largeur des arêtes de nos colliers étant de 0,3 mm, nous avons conclu à une erreur de 2 % pour la largeur effective 1. La section s de nos échantillons pouvait être déterminée avec une erreur de 1 %.

Dans le tableau 1.3, nous avons rassemblé toutes les erreurs systématiques dans les différentes gammes de mesures.

TABLEAU 1.3

L'ERREUR SYSTEMATIQUE SUR LA MESURE DE
CONDUCTIBILITE THERMIQUE

Erreur systématique sur / Domaine de température	0,45-2°K	1,3-4,2°K	4,2-20°K	20-100°K
ΔT	4 %	3 %	3 %	3 %
P	0,25 %	0,5 %	0,5 %	0,5 %
1/s	3 %	3 %	3 %	3 %
K	7,25 %	6,5 %	6,5 %	6,5 %
T	2 %	2 %	4 %	2 %

3.2. Erreurs accidentelles

Les erreurs accidentelles proviennent essentiellement de la mesure de la température moyenne et de celle du gradient thermique. La mesure de la puissance est faite avec une précision meilleure que 0,2 %.

3.2.1. Erreur sur la température T_m

La résistance des sondes de Ge pouvait être déterminée à $5 \cdot 10^{-4}$ près. Audessous de 40°K, nous utilisons la fonction auxiliaire $k = T \sqrt{R}$, dont la lecture pouvait être faite à $2 \cdot 10^{-3}$ près, pour déduire la température moyenne. D'où une erreur de

$$\frac{\Delta T_m}{T_m} = \frac{\Delta k}{k} + \frac{\Delta R}{R} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

Au-dessus de 40°K, nous avons déterminé T_m sur une représentation graphique à très grande échelle de la variation de la résistance en fonction de la température, sur laquelle T_m pouvait être évaluée à 1 % près.

3.2.2. Erreur sur la différence de température ΔT

La résistance thermique entre le bain cryogénique et l'échantillon pour les mesures au-dessous de 1,4°K, la puissance frigorifique du bain d'hélium 3, limitent le flux de chaleur à une température donnée et nécessitent ainsi la mesure de très faibles valeurs de ΔT dans le cas des échantillons de forte conductibilité thermique.

Nous avons évalué l'erreur accidentelle sur ΔT dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire pour la mesure d'un échantillon de LiF pur avec la plus grande conductibilité thermique que nous avons étudiée. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.4 pour les différentes températures et pour les différents thermomètres utilisés.

L'erreur sur la mesure de ΔT effectuée à l'aide des sondes de Ge a été calculée avec la formule suivante :

$$\frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\Delta (\Delta R)}{\Delta R} + \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta T_m}{T_m} + \frac{\Delta s}{s}$$

La précision de mesure de ΔR dépend beaucoup des conditions expérimentales, surtout de la stabilité de la température moyenne T_m de l'échantillon. Par exemple, une variation de $4 \cdot 10^{-4}$ deg de T_m entre la mesure de $R(T_2)$ et celle de $R(T_2')$ peut introduire une erreur de 10 % sur un ΔT de $4 \cdot 10^{-3}$ deg (tableau 1.4, mesure effectuée à 1,395 °K). Les autres erreurs deviennent négligeables devant $\frac{\Delta (\Delta R)}{\Delta R}$: elles ne dépassent jamais 0,5 % au total.

La force électromotrice développée aux bornes du thermocouple différentiel est mesurée à $\frac{+1}{100} \mu V$, et on effectue deux lectures (ΔE_p et ΔE_o). Si $\Delta E_p - \Delta E_o < 1 \mu V$, on détermine avec une seule lecture cette différence. Avec cette méthode, nous avons réussi à mesurer des tensions inférieures à 50 nanovolt avec une précision meilleure que 5 % (figure 1.14). La lecture du pouvoir thermoélectrique $S(T)$ peut être faite à $2 \cdot 10^{-3}$ près. D'où

$$\frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T} = \frac{\Delta (\Delta E)}{\Delta E} + \frac{\Delta S}{S} < 5 \%$$

dans toute la gamme de température entre 1,2 et 100°K.

Nous avons constaté que le thermocouple Au Fe/Chromel convient mieux que les thermomètres à résistances à la mesure de conductibilité thermique au-dessus de 1,2°K, quand il n'y a pas de problèmes de résistances de contact ou de shunt thermique par le thermocouple. La mesure directe de $\Delta T = \frac{\Delta E}{S(T)}$ est peu sensible à des petites variations ΔT_m de la température moyenne T_m , car

$$\frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T} = \frac{n \Delta T_m}{T_m}$$

en supposant une dépendance de $K(T)$ de la forme $K = aT^n \sim \frac{1}{\Delta T}$. Avec la même valeur citée plus haut $\Delta T = 4 \cdot 10^{-4}$ deg et avec $n = 3$, on obtient

$$\frac{\Delta (\Delta T)}{\Delta T} \approx 0,12 \%$$

ce qui est tout à fait négligeable.

TABLEAU 1.4

ERREUR ACCIDENTELLE SUR ΔT

	Cryostat ^3He		$T_{\text{bain}} = 1,25^\circ\text{K}$		$T_{\text{bain}} = 4,2^\circ\text{K}$			$T_{\text{bain}} = 20,3^\circ\text{K}$	
$T [^\circ\text{K}]$	0,455	1,452	1,395	5,05	5,65	23,27	26,05	58,8	
$/s [\text{cm}]$	20,9	20,9	19,96	19,96	19,96	19,96	19,96	19,96	
$P [\text{W}]$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$0,572 \cdot 10^{-3}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$1,704 \cdot 10^{-2}$	$5,64 \cdot 10^{-3}$	0,2012	0,1415	$3,82 \cdot 10^{-2}$	
$R [\Omega]$	4268	423,4	8266	536,8	426,8				
$\Delta R [\Omega]$	135 ± 4	$32,0 \pm 0,4$	52 ± 4	$11,3 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$				
$\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta R}$	3 %	1 %	6,3 %	3 %	9 %				
$\Delta T_R [\text{deg}^\circ]$	$6,1410^{-3}$	$7,23 \cdot 10^{-2}$	$4,26 \cdot 10^{-3}$	$5,09 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$				
$\Delta E [\mu\text{V}]$			$(45 \pm 2) \cdot 10^{-3}$	$0,75 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,02$	$1,92 \pm 0,02$	$3,92 \pm 0,02$	
$\frac{\Delta E}{\Delta T_{\text{th}}} (\Delta E)$			4,5 %	1,4 %	4,6 %	1 %	1 %	0,5 %	
$\Delta T_{\text{th}} [\text{deg}]$			$4,07 \cdot 10^{-3}$	$4,95 \cdot 10^{-2}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	0,162	0,1296	0,287	
$K_{\text{résistance}} [\text{Wcm}^{-1}\text{deg}^{-1}]$	$5,48 \cdot 10^{-3}$	0,166	0,152	6,68	7,60				
$K_{\text{thermoc}} [\text{Wcm}^{-1}\text{deg}^{-1}]$			0,156	6,87	7,91	24,9	22,2	2,65	
(E acc) résistance	3,5 %	1,5 %	6,8 %	3,5 %	9,5 %				
(E acc) thermoc.			4,8 %	1,7 %	4,9 %	1,5 %	1,5 %		

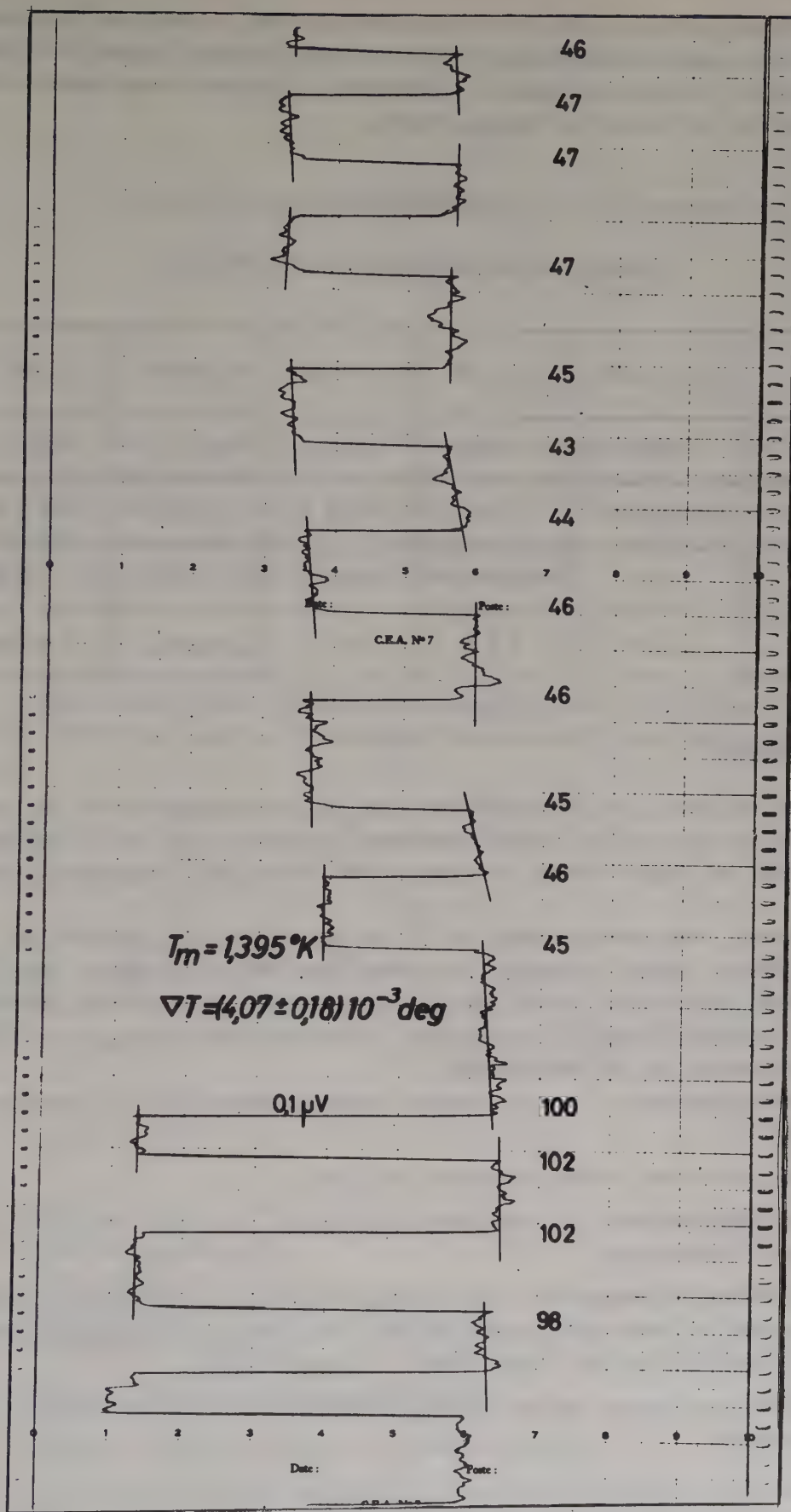


Figure I. 14

La limite supérieure des erreurs accidentelles sur K dans tout le domaine de température et pour tous les échantillons étudiés peut être évaluée à moins de 6 % (tableau 1.5). Effectivement, l'examen des courbes expérimentales que nous avons obtenues montre que la dispersion est en général de l'ordre de 5 %.

TABLEAU 1.5

L'ERREUR ACCIDENTELLE SUR T_m ET $K(T)$

Erreur accidentelle relative sur	$T_m = 0,45^\circ\text{K}$	$T_m = 1,4^\circ\text{K}$	$T_m = 5,6^\circ\text{K}$	$T_m = 26^\circ\text{K}$	$T_m = 58,8^\circ\text{K}$
P	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %	0,2 %
ΔT	0,5 %	4,8 %	4,9 %	1,5 %	1 %
K	3,7 %	5 %	5,1 %	1,7 %	1,2 %
T	0,3 %	0,3 %	0,3 %	0,3 %	1 %

3.3. Conclusion

Cette discussion des erreurs montre qu'il est possible d'effectuer des mesures très précises sur un appareil très simple (résistance thermique fixe), si l'on profite de toute la sensibilité des amplificateurs de tension à très bas niveau, actuellement offerts sur le marché.

En outre, nous avons constaté que le thermocouple Au Fe/Chromel est un excellent outil pour la mesure du gradient thermique dans toute la gamme de température entre 1,2 et 300°K, pourvu qu'il ne se pose pas des problèmes de dérivation thermique (mesure de très faibles conductions thermiques). La possibilité d'étalonnage par comparaison "in situ" facilite l'emploi de ce thermocouple.

De cette discussion, on peut conclure qu'une amélioration de la précision de mesure nécessite :

1. un étalonnage plus précis, surtout au-dessus de $4,2^\circ\text{K}$;
2. une meilleure stabilisation de la température moyenne T_m si l'on travaille avec des thermomètres à résistances ;
3. un meilleur système de mesure de très faibles tensions sur le thermocouple différentiel (par exemple avec un modulateur supraconducteur étant donné qu'actuellement nous sommes limités par le bruit de fond de l'amplificateur à courant continu ;
4. des échantillons plus grands, afin de pouvoir déterminer le facteur géométrique avec une meilleure précision.

CHAPITRE II

METHODE D'ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons renoncé à un rappel des bases théoriques de la conductibilité thermique, qui sont maintenant bien établies et présentées en détail dans plusieurs publications : P. CARRUTHERS (1961), KLEMENS (1955-1957), A.M. DE GOER (1969) et BERMAN et BROCKS (1965), spécialement pour LiF. Seules les formules nécessaires pour l'analyse numérique de nos résultats expérimentaux seront exposées.

1 - MODELE DE CALLAWAY

Pour dépouiller nos résultats expérimentaux, nous avons utilisé le modèle de CALLAWAY (1969), qui donne la conductibilité thermique $K(T)$ sous forme d'une somme à deux termes :

$$K(T) = G T^3 (I_1 + I_2)$$

$$\text{où } I_1 = \int_0^{\Theta/T} \tau_C x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx$$

$$I_2 = \left(\int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_C}{\tau_N} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx \right)^2 \bigg/ \int_0^{\Theta/T} \frac{\tau_C}{\tau_N \tau_R} x^4 e^x (e^x - 1)^{-2} dx$$

$$G = \left(\frac{k}{2 n^2 v} \right) \left(\frac{k}{\hbar} \right)^3$$

$$\text{avec } x = \hbar \omega / kT \text{ et } \tau_C^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_R^{-1}$$

k = constante de Boltzmann

$\hbar$ = constante de Planck / 2π

v = vitesse du son (pour LiF 5.10^5 cm/sec)

Θ = température de Debye

τ_N^{-1} = temps de relaxation pour le processus N

τ_R^{-1} = temps de relaxation pour les processus résistifs.

Le premier terme est identique à l'expression classique de la conduction (approximation de Debye) avec un temps de relaxation total τ_c^{-1} incluant les processus normaux, le second terme est une correction tenant compte du fait que ces derniers ne sont pas réellement résistifs, parce qu'ils redistribuent seulement l'énergie entre les différents modes

de phonons. Cette correction est petite, sauf dans le cas des monocristaux très purs.

Le calcul numérique de ces intégrales très compliquées est rendu possible grâce au développement des ordinateurs rapides et puissants.

2 - TEMPS DE RELAXATION DE LiF PUR

Le temps de relaxation complet τ_c^{-1} peut être écrit sous une autre forme

$$\tau_c^{-1}(\omega, T) = \tau_{\text{pur}}^{-1}(\omega, T) + \tau_{\text{def}}^{-1}(\omega, T)$$

τ_{pur}^{-1} décrit la différence des phonons dans le cristql pur, τ_{def}^{-1} contient l'information concernant la diffusion de phonons sur des défauts ajoutés volontairement ou non.

Pour le temps de relaxation de LiF pur τ_{LiF}^{-1} , nous avons utilisé l'expression de BERMAN et BROCKS (1965), qui ont étudié l'effet des isotopes dans LiF

$$\tau_{\text{LiF}}^{-1} = N^x \times T^4 + U^x \times T^4 \exp - \frac{\Theta}{a T} + B + A^x \times T^4 + D^x \times T$$

Ils ont pu ajuster leurs courbes expérimentales avec succès à l'aide des processus suivants de diffusion des phonons :

2.1. Processus phonon - phonon

Ils ne dépendent pas des particularités des échantillons étudiés, ils ont une propriété intrinsèque de LiF parfait.

Pour le terme de diffusion par des processus "Normaux", on devrait attendre après la théorie de LANDAU-RUMER (1936)

$$\tau_N^{-1} = N^x \times T^5$$

mais BERMAN et BROCKS ont obtenu le meilleur accord avec l'expression

$$\tau_N^{-1} = N^x \times T^4 \quad \text{avec } N^x = 35.0 \text{ (sec}^{-1} \text{ deg}^{-4}\text{)}$$

Ces auteurs ont utilisé pour les processus "Umklapp" le terme

$$\tau_U^{-1} = U^x \times T^4 \exp - \left(\frac{\Theta}{a T} \right)$$

proposée par KRUMMHANSL, avec les valeurs ajustées de

$$U^x = 600 \text{ sec}^{-1} \text{ deg}^{-4}$$

et $a = 4,3$.

2.2. Diffusion des phonons sur les parois de l'échantillon

CASIMIR (1938) a supposé que tous les phonons incidents sur les parois sont absorbés et ensuite réunis avec la distribution d'équilibre de l'énergie correspondante à la température locale. Pour un échantillon de section rectangulaire avec les côtés l_1 et l_2 , on obtient pour le temps de relaxation

$$\tau_B^{-1} = B = v/L$$

où $L = \frac{2}{\sqrt{2\pi}} (l_1 l_2)^{1/2} F$, et F est une correction qui tient compte de la longueur finie des échantillons et de la possibilité d'une réflexion en partie spéculaire des phonons

sur la surface (SIMON et al. 1953).

2.3. Diffusion des phonons sur des défauts ponctuels

Un défaut ponctuel perturbe la périodicité du réseau par sa différence de masse, par le changement des liaisons interatomiques et en produisant un champ de contrainte autour de lui. Seul le défaut lié à la différence de masse peut être vraiment calculé. Pour des phonons de fréquence ω diffusés sur des atomes de masse $M + \Delta M$ dans un réseau d'atomes de masse M , KLEMENS (1955) a obtenu le temps de relaxation suivant :

$$\tau_p^{-1} = A \omega^4 = A^x x^4 T^4$$

avec $A = \frac{V_o}{4\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 c_i$; c_i étant la concentration atomique des atomes de masse $M + \Delta M$.

2.4. Diffusion des phonons sur les dislocations

BERMAN et al. ont amélioré l'accord entre théorie et expérience en introduisant un terme supplémentaire

$$\tau_D^{-1} = D \omega = D^x x T$$

qui correspond à la diffusion des phonons sur les dislocations. D'après KLEMENS (1955), on trouve pour les dislocations vis

$$D = N_D b^2 \gamma^2 6,04 \cdot 10^{-2}$$

où γ est la constante de Grüneisen ($\gamma_{LiF} = 1,65$)

b le vecteur de BURGERS ($b_{LiF} = \frac{a}{\sqrt{2}} = 2,8 \text{ \AA}$)

N_D le nombre de dislocations par cm^2

Quantitativement, les valeurs de N_D obtenues par la formule de Klemens sont de 10 à 1000 fois plus grandes que celles obtenues avec les figures d'attaque. On suppose généralement que ce désaccord peut être expliqué par l'action coopérative des dislocations (MOSS 1966).

3 - DEPOUILLEMENT DE NOS COURBES EXPERIMENTALES

Il est effectué de la façon suivante :

- nous conservons les mêmes termes pour les interactions phonon-phonon, puisque ce sont des effets intrinsèques dans LiF ;
- nous ajustons L pour tenir compte des dimensions de nos échantillons ;
- nous ajustons D , qui peut varier d'un échantillon à l'autre, en fonction du traitement thermique qu'il a subi ;
- nous introduisons des termes τ_{def}^{-1} pour tenir compte des défauts que nous voulons étudier (défauts ponctuels, précipités ou effets de résonance). Ces τ_{def}^{-1} seront discutés en détail dans les chapitres correspondants.

Dans tous ses calculs, BERMAN a considéré une cellule élémentaire contenant une molécule de LiF, mais il a utilisé la température de Debye indiquée par SCALES (1958) $O_{LiF} = 730^\circ\text{K}$, déduite des mesures de chaleur spécifique, en supposant que la cellule

élémentaire contient un seul atome. La température de Debye "moléculaire" de LiF serait plutôt $\Theta_{\text{LiF}}^{\text{moléc}} = 730^\circ / 2^{1/3} = 580^\circ\text{K}$. Des calculs effectués avec les deux valeurs ont montré que l'écart entre les deux résultats ne dépasse guère 0,5 %, si l'on se limite, comme nous l'avons fait, aux températures inférieures à 100°K .

Nous avons cherché à ajuster nos courbes expérimentales à l'aide de l'expression de Callaway, donnée plus haut. La correction K_2 était pratiquement toujours plus grande que l'écart entre la valeur expérimentale et celle calculée ($K_1 + K_2$). Pour cette raison, nous n'avons jamais négligé K_2 .

Les calculs numériques de $K(T)$ ont été effectués au Laboratoire du Calcul Numérique du CEN G à l'aide d'un programme mis au point par M. CACHAT. Ce programme permet de calculer $K(T)_{\text{cal}}$ pour une série de valeurs de la température et de comparer K_{cal} aux valeurs expérimentales K_{mes} . Il donne l'erreur absolue, l'erreur relative et l'écart type défini par :

$$E = \left(\frac{1}{N} \sum \left(\frac{K_{\text{cal}} - K_{\text{mes}}}{K_{\text{mes}}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

Le nombre N de points de mesures variait entre 25 et 40.

Pour obtenir un bon accord, il faut effectuer toute une série d'essais avec différentes valeurs des paramètres. Nous avons arrêté les calculs quand l'écart entre K_{cal} et K_{mes} était du même ordre de grandeur que la dispersion des valeurs expérimentales (de l'ordre de 5 %). A titre d'exemple, nous montrons dans le tableau II.1 les résultats des calculs pour l'échantillon LiF pur, recuit à 770°C sous Argon.

4 - QUELQUES CONSTANTES PHYSIQUES DES CRISTAUX DE LiF

Nous avons rassemblé ici des constantes physiques de LiF, dont nous avons souvent besoin dans cette étude.

Structure	cubique (NaCl)
Paramètre cristallin	$a = 4,026 \text{ \AA}$
Vecteur de Burgers	$a / \sqrt{2} = 2,83 \text{ \AA}$
Constante de Grüneisen	$\gamma = 1,6$
Densité	$2,69 \text{ (gr/cm}^3\text{)}$
Poids moléculaire	25,93
Point de fusion	1140°K
Température de Debye	$\Theta_{\text{at}} = 730^\circ\text{K}$ (la cellule élémentaire contient un seul atome)
	$\Theta_{\text{mol}} = \frac{\Theta_{\text{at}}}{2^{1/3}} = 580^\circ\text{K}$ (la cellule élémentaire contient une molécule de LiF)

Vitesse moyenne du son $v = 5.10^{-5} \text{ (cm/s)}$

v a été calculé à l'aide de la relation

$$v = \frac{\Theta_{\text{mol}}}{\hbar} \left(\frac{4\pi}{3N} \right)^{1/3}$$

où N est le nombre des molécules par unité de volume.

TABLEAU II. 1

LiF PUR RECUIT SOUS ARGON A 770 DEG

$N^X=35.$ $B=1480000.$ $D^X=0.$ $A^X=0.44$ $U^X=600.$ $G=3130.$ $TETA=580.$ $S1=0.0$
 $S2=0.0$ $R1=0.0$ $R2=0.0$

T=	0.442	K1=	0.00474	K2=	0.00000	K=	0.00474	EA=	-0.0000	ER=	-0.0014
T=	0.467	K1=	0.00559	K2=	0.00000	K=	0.00559	EA=	-0.0003	ER=	-0.0436
T=	0.518	K1=	0.00764	K2=	0.00000	K=	0.00764	EA=	-0.0002	ER=	-0.0261
T=	0.563	K1=	0.00980	K2=	0.00000	K=	0.00980	EA=	-0.0002	ER=	-0.0207
T=	0.616	K1=	0.01284	K2=	0.00000	K=	0.01284	EA=	-0.0007	ER=	-0.0503
T=	0.678	K1=	0.01712	K2=	0.00000	K=	0.01712	EA=	0.0001	ER=	0.0047
T=	0.775	K1=	0.02557	K2=	0.00000	K=	0.02557	EA=	0.0012	ER=	0.0478
T=	0.948	K1=	0.04678	K2=	0.00000	K=	0.04679	EA=	0.0022	ER=	0.0490
T=	1.118	K1=	0.07670	K2=	0.00001	K=	0.07671	EA=	0.0041	ER=	0.0566
T=	1.374	K1=	0.14221	K2=	0.00006	K=	0.14226	EA=	0.0013	ER=	0.0090
T=	1.561	K1=	0.20825	K2=	0.00014	K=	0.20839	EA=	0.0020	ER=	0.0097
T=	1.732	K1=	0.28398	K2=	0.00029	K=	0.28427	EA=	-0.0087	ER=	-0.0298
T=	1.997	K1=	0.43367	K2=	0.00077	K=	0.43443	EA=	-0.0196	ER=	-0.0431
T=	2.397	K1=	0.74334	K2=	0.00268	K=	0.74602	EA=	0.0190	ER=	0.0262
T=	2.955	K1=	1.36466	K2=	0.01090	K=	1.37556	EA=	-0.0174	ER=	-0.0125
T=	3.575	K1=	2.33243	K2=	0.03739	K=	2.36982	EA=	-0.0402	ER=	-0.0167
T=	3.955	K1=	3.06846	K2=	0.07008	K=	3.13854	EA=	-0.0815	ER=	-0.0253
T=	4.435	K1=	4.14037	K2=	0.13904	K=	4.27941	EA=	-0.0706	ER=	-0.0162
T=	5.555	K1=	7.11725	K2=	0.48055	K=	7.59779	EA=	-0.0922	ER=	-0.0120
T=	6.535	K1=	9.99623	K2=	1.05448	K=	11.05071	EA=	-0.1793	ER=	-0.0160
T=	7.575	K1=	12.98597	K2=	1.95739	K=	14.94335	EA=	-0.3566	ER=	-0.0233
T=	8.725	K1=	15.88619	K2=	3.21006	K=	19.09625	EA=	0.3963	ER=	0.0212
T=	9.965	K1=	18.30276	K2=	4.64917	K=	22.95192	EA=	0.9119	ER=	0.0414
T=	11.490	K1=	20.18846	K2=	6.22011	K=	26.40855	EA=	0.8786	ER=	0.0344
T=	14.170	K1=	21.15736	K2=	7.89447	K=	29.05182	EA=	0.1118	ER=	0.0039
T=	16.150	K1=	20.68054	K2=	8.29388	K=	28.97441	EA=	-0.3656	ER=	-0.0125
T=	18.430	K1=	19.54265	K2=	9.18863	K=	27.73128	EA=	-0.8487	ER=	-0.0297
T=	23.270	K1=	16.49692	K2=	7.00107	K=	23.49799	EA=	-1.1920	ER=	-0.0483
T=	29.220	K1=	12.76568	K2=	4.91469	K=	17.68036	EA=	-0.8396	ER=	-0.0453
T=	34.120	K1=	10.00980	K2=	3.27629	K=	13.28609	EA=	0.0761	ER=	0.0058
T=	37.220	K1=	8.48804	K2=	2.44222	K=	10.93026	EA=	0.1803	ER=	0.0168
T=	45.820	K1=	5.30272	K2=	1.03407	K=	6.33679	EA=	0.3768	ER=	0.0632
T=	55.620	K1=	3.20571	K2=	0.42235	K=	3.62805	EA=	0.0581	ER=	0.0163
T=	68.920	K1=	1.79761	K2=	0.16226	K=	1.95987	EA=	0.0699	ER=	0.0370
T=	81.820	K1=	1.13803	K2=	0.08139	K=	1.21941	EA=	0.0294	ER=	0.0247

SIGMA = 0.0315

CHAPITRE III

ETUDES DES CRISTAUX DE LiF CONTENANT DU Mg

1 - INTRODUCTION

Les cristaux de LiF dopé à l'aide de Mg F_2 contiennent à la température ambiante des ions Mg^{2+} en substitution dans le réseau ainsi que des précipités. Le cation divalent Mg^{2+} induit une lacune dans le réseau des cations pour compenser son excès de charge. Les deux défauts peuvent être indépendants l'un de l'autre, associés en paires sous forme de dipôles ou associés en complexes plus importants, suivant la concentration de Mg dans les cristaux et le traitement thermique qu'ils ont subi.

L'état de l'impureté peut être étudié par différentes méthodes. Les mesures de thermocourants ioniques (LAJ 1967) et des pertes diélectriques (PETIAU 1966) permettent d'évaluer le nombre de dipôles libres. Dans des cristaux avec une concentration $< 2.10^{-4}$ en Mg, qui ont été trempés à partir de hautes températures ($> 400^\circ\text{C}$) les dipôles sont en solution sursaturée. Ils ont tendance à se regrouper en trimères, agrégats de trois dipôles formant un hexagone dans le plan (111) dont les sommets sont des sites cationiques voisins occupés alternativement par un atome de magnésium et une lacune de lithium (DRYDEN 1965). La concentration des dipôles subsistant en équilibre avec les trimères est gouverné par une loi d'action de masse. Si l'on recuit un cristal au-dessus de 100°C après une trempe, on observe un nombre de dipôles libres plus petit que celui correspondant à l'équilibre entre trimères et dipôles. DRYDEN a supposé que les dipôles se précipitent sur des trimères déjà existants.

Pour des concentrations en magnésium supérieures à 2.10^{-4} , la situation se complique par l'apparition de véritables précipités d'une phase métastable $\text{Li}_6 \text{Mg F}_8$ pouvant se transformer dans certains cas en phase stable Mg F_2 (LILLEY - NEWKIRK 1967). Si le facteur atomique de diffusion est suffisamment différent de celui des atomes qu'ils remplacent, comme c'est le cas dans le système $\text{LiF} : \text{Ni F}_2$, des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles permettent de suivre le processus d'agglomération en déterminant la taille des petits précipités (LEVELUT et al. 1968). Dans le cas présent de $\text{LiF} : \text{Mg F}_2$, les faibles facteurs de diffusion du Mg et du Li ne permettent pas l'application de cette méthode pour l'étude de précipités de petite taille.

Par contre, des mesures de conduction thermique permettent de détecter des amas de petite taille dans une matrice cristalline, comme le montrent SCHWARTZ et WALKER (1967) pour des précipités de Ba Cl_2 et de Sr Cl_2 dans KCl et Na Cl, et WALTON (1967) pour des colloïdes dans Na Cl.

D'autre part, une diffusion des phonons de type résonnant a été observée dans des halogénures alcalins dopés avec des cations divalents ($\text{Na Cl} : \text{Mn Cl}_2$ KLEIN 1961, $\text{KCl} : \text{Sr Cl}_2$ SCHWARTZ et WALKER 1967), lorsque les mesures de conductibilité thermique

sont effectuées sur des cristaux ayant subi une trempe brutale. WALKER et SCHWARTZ ont attribué cet effet de résonance, d'après un modèle de KRUMMHANSL, à un mode respiratoire (mode S) d'une lacune cationique quasi-libre. Avec une trempe suffisamment efficace, on peut donc espérer trouver un effet similaire dans $\text{LiF} : \text{Mg F}_2$.

2 - ECHANTILLONS

Les cristaux de LiF pur ont été fournis par la Harshaw Chemical Company. Nous n'avons utilisé que des cristaux fabriqués postérieurement à 1965, pour profiter de l'amélioration de pureté réalisée par Harshaw dans les dernières années.

Les échantillons dopés au magnésium provenaient de lingots préparés au CEN de Saclay par une méthode de fusion dans une atmosphère d'azote d'un mélange de poudre de LiF et de Mg F_2 (ADAM, BEVENISTE, LAJ, 1968). Les poudres de départ ne contiennent aucune impureté à une concentration supérieure à quelques 10^{-6} . Le mode de fabrication des cristaux introduit une certaine inhomogénéité dans la répartition du magnésium dans le lingot. Cet inconvénient impose de faire toutes les mesures comparatives sur le même échantillon. Les concentrations en magnésium ¹⁾ réellement introduites dans le bloc monocristallin ont été dosées par activation.

Tous les échantillons étudiés ont été clivés suivant les plans (100) et sablés ensuite. La longueur des échantillons variait entre 17 et 40 cm et la largeur entre 2 et 4 mm.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1. Echantillons refroidis lentement

Les courbes du coefficient de conductibilité thermique en fonction de la température $K(T)$ obtenues sur une série d'échantillons recuits à 700°C pendant une heure et refroidis à une vitesse de 1 deg/min ont été tracées sur la figure III.1. Nous remarquons des changements importants des courbes $K(T)$ en forme et en valeur absolue, dus à la variation de la concentration atomique du magnésium de $7,4 \cdot 10^{-4}$ à $2,3 \cdot 10^{-3}$. On peut supposer que les échantillons sont dans un état stable à la température ambiante, le refroidissement lent facilite la précipitation du magnésium.

Les résultats de la figure III.1 permettent de distinguer trois domaines de concentration.

La courbe $K(T)$ de l'échantillon faiblement dopé ($7,4 \cdot 10^{-5}$) a une forme symétrique par rapport au maximum indiquant que seuls les défauts ponctuels sont présents.

1) Nous exprimerons les concentrations des impuretés cationiques en concentration atomique

$$C = \frac{\text{nombre d'atomes de l'impureté}}{\text{nombre d'atomes de lithium}}$$

Pour des ions en substitution, c'est dans la proportion des sites cationiques où l'impureté s'est substituée à l'ion de lithium. Le nombre des impuretés par cm^3 (C_o) peut être déduit par la relation : $C_o = c/V_o$, où V_o est le volume de la cellule élémentaire de LiF ($16 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$).

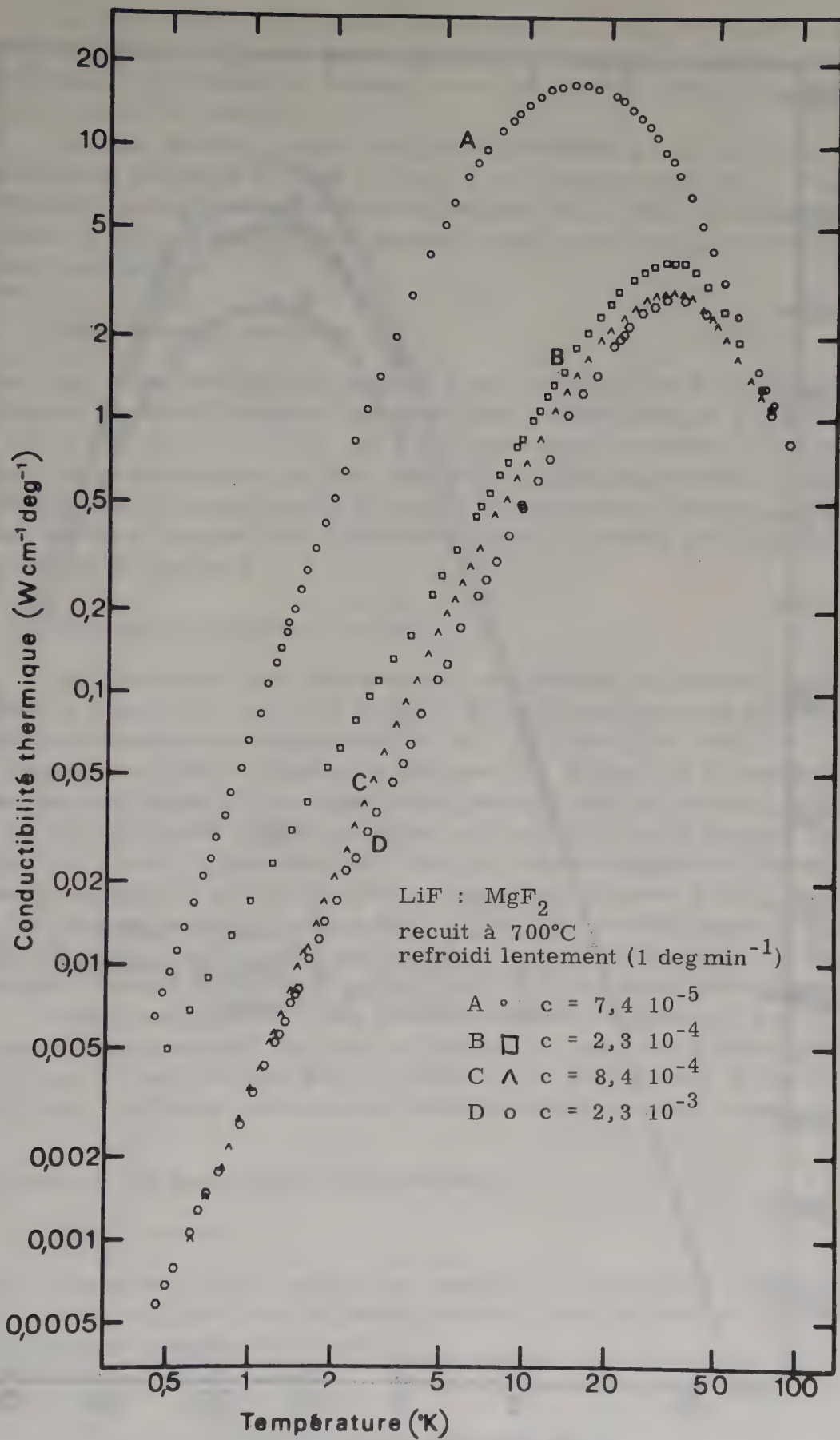


Figure III. 1

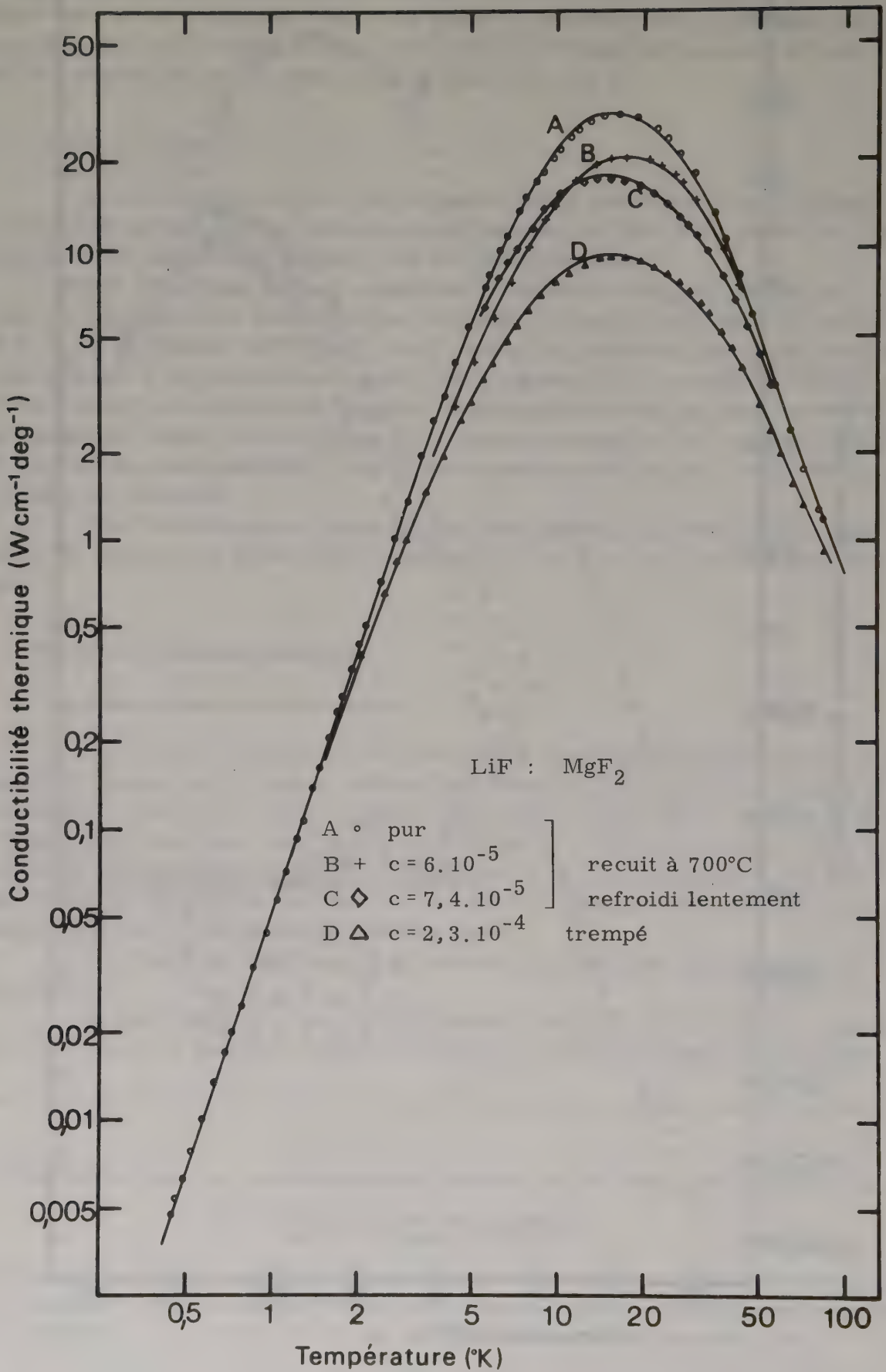


Figure III.2

La courbe obtenue avec l'échantillon contenant $2,3 \cdot 10^{-4}$ de magnésium est caractérisée par une forte dépression au-dessous du maximum indiquant une diffusion résonnante. Nous l'attribuons à la diffusion des phonons par des précipités de petite taille, comparable à la longueur d'onde des phonons.

Les deux dernières courbes, bien que correspondant à des échantillons de concentrations nettement différentes ($c = 8,4 \cdot 10^{-4}$ et $2,3 \cdot 10^{-3}$) sont très voisines ; elles peuvent être interprétées en supposant la présence de précipités dont la taille est grande vis à vis de la longueur d'onde des phonons (libre parcours moyen constant très petit et nombre de dislocations très grand).

3.2. Echantillons sans précipités

Nous avons rassemblé en figure III.2 des courbes qui ont la forme symétrique caractéristique des défauts ponctuels. Les échantillons correspondent soit à des concentrations faibles ($c = 6 \cdot 10^{-5}$ et $c = 7,4 \cdot 10^{-5}$), soit à une concentration plus élevée ($c = 2,3 \cdot 10^{-4}$), mais après une trempe à partir de 450°C dans l'azote liquide. Apparemment les dipôles Mg^{2+} - lacunes se comportent comme de simples défauts ponctuels. Comme pour les figures suivantes, les points sont des valeurs expérimentales et les courbes sont calculées par la méthode décrite au chapitre II.

3.3. Etude de la précipitation réversible

Les résultats les plus intéressants ont été apportés par l'échantillon à $2,3 \cdot 10^{-4}$ de magnésium (figures III.3, III.4, III.5, III.6). Si on le recuit après une trempe pendant une heure à des températures croissantes (50° , 75° , 100° , 125° , 150° , 160° , 185° , et 230°C) on voit apparaître un creux au-dessous du maximum. Sur la figure III.3, nous avons omis de tracer pour des raisons de clarté les courbes obtenues après les recuits à 50 , 75 et 100°C . Le "dip" se produit à des températures de plus en plus basses lorsqu'on augmente la température ; ceci, d'après WALTON (1967), est caractéristique de la présence de précipités grandissants. La durée du recuit ne semble pas influencer la taille des précipités comme les résultats après les recuits à 160°C (figure III,5) et 230°C (figure III,6) le montrent. Un recuit à 290°C dissout les précipités et on n'observe plus que les dislocations créées autour d'eux qui se dissocient apparemment à une température plus élevée.

Nous avons essayé de traiter des échantillons de concentrations $8,4 \cdot 10^{-4}$ de la même façon. Malheureusement, ils n'ont pas supporté la trempe dans l'azote liquide après un recuit à 450°C , sauf une seule fois. Les résultats sont présentés sur la figure III,7 courbe C, ainsi que d'autres obtenus après des refroidissements moins brutaux.

4 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

4.1. Défauts ponctuels

Nous avons réussi à expliquer les résultats de la figure III,2 à l'aide de la formule de KLEMENS (1955) pour les défauts ponctuels. Dans les cristaux cubiques, on attend un temps de relaxation de la forme :

$$\tau_p^{-1} = A \omega^4$$

avec $A = \frac{3}{\pi} \frac{V_0}{v^3} \Gamma = 1,22 \cdot 10^{-40} \cdot \Gamma$

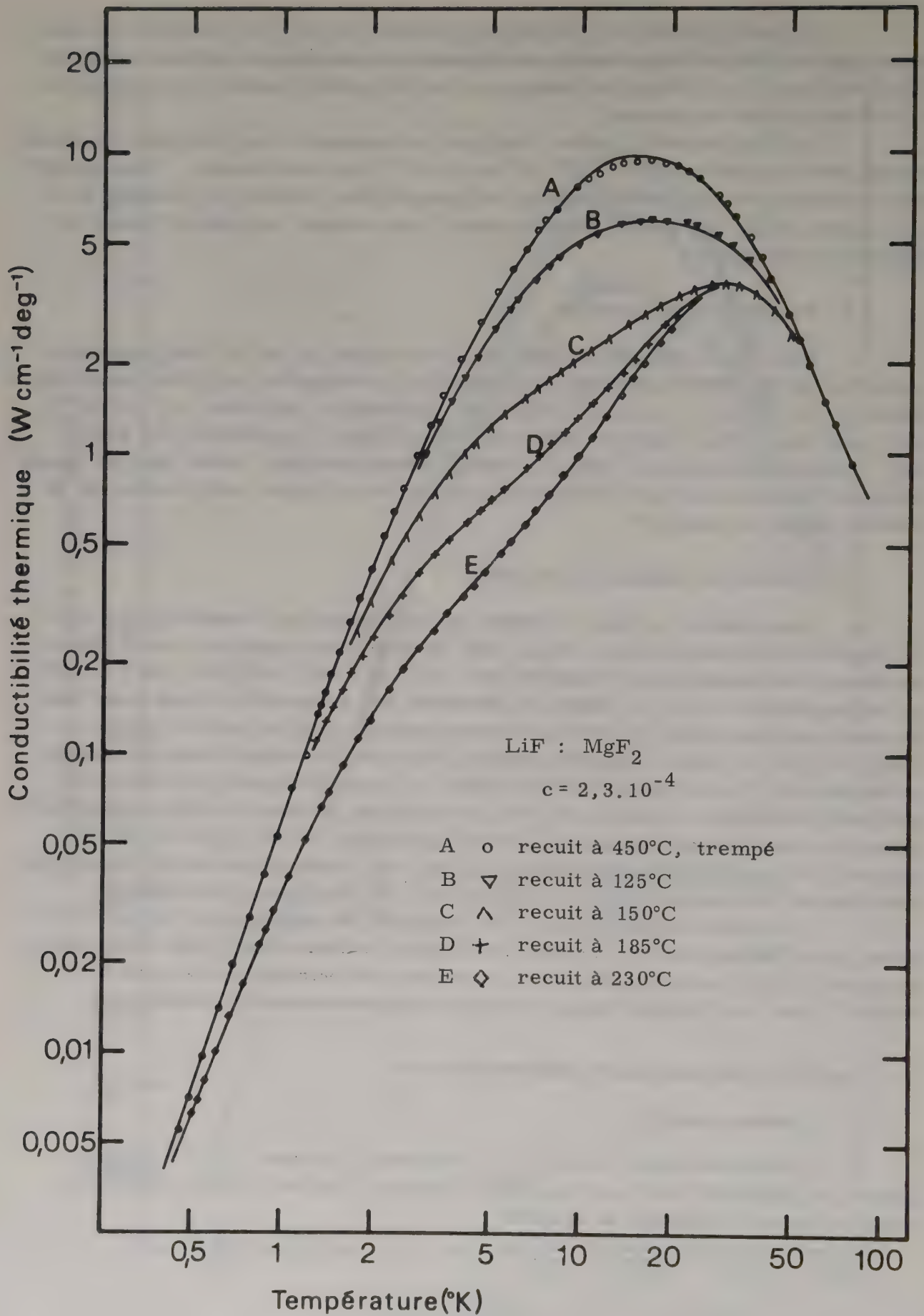


Figure III.3

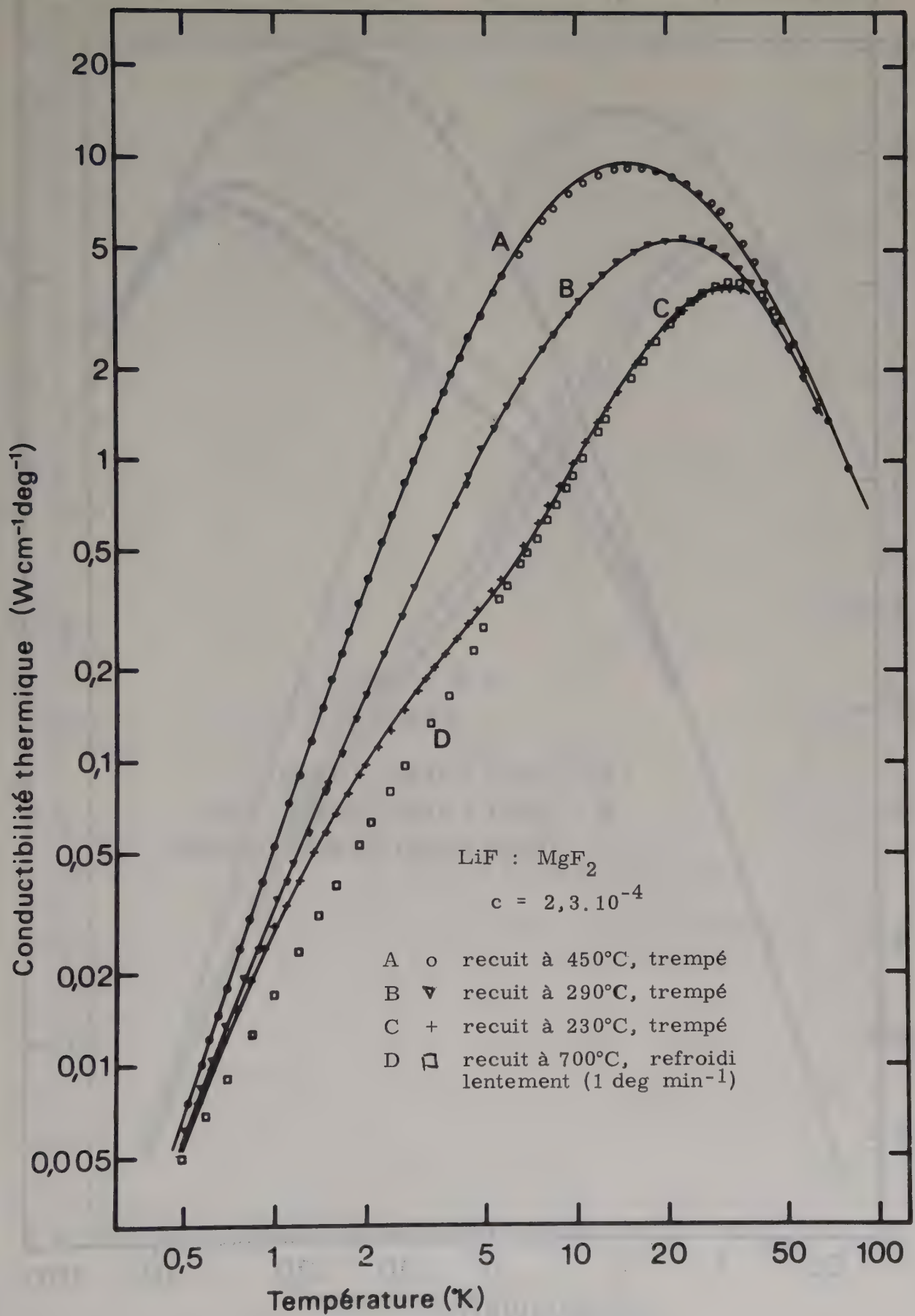


Figure III.4

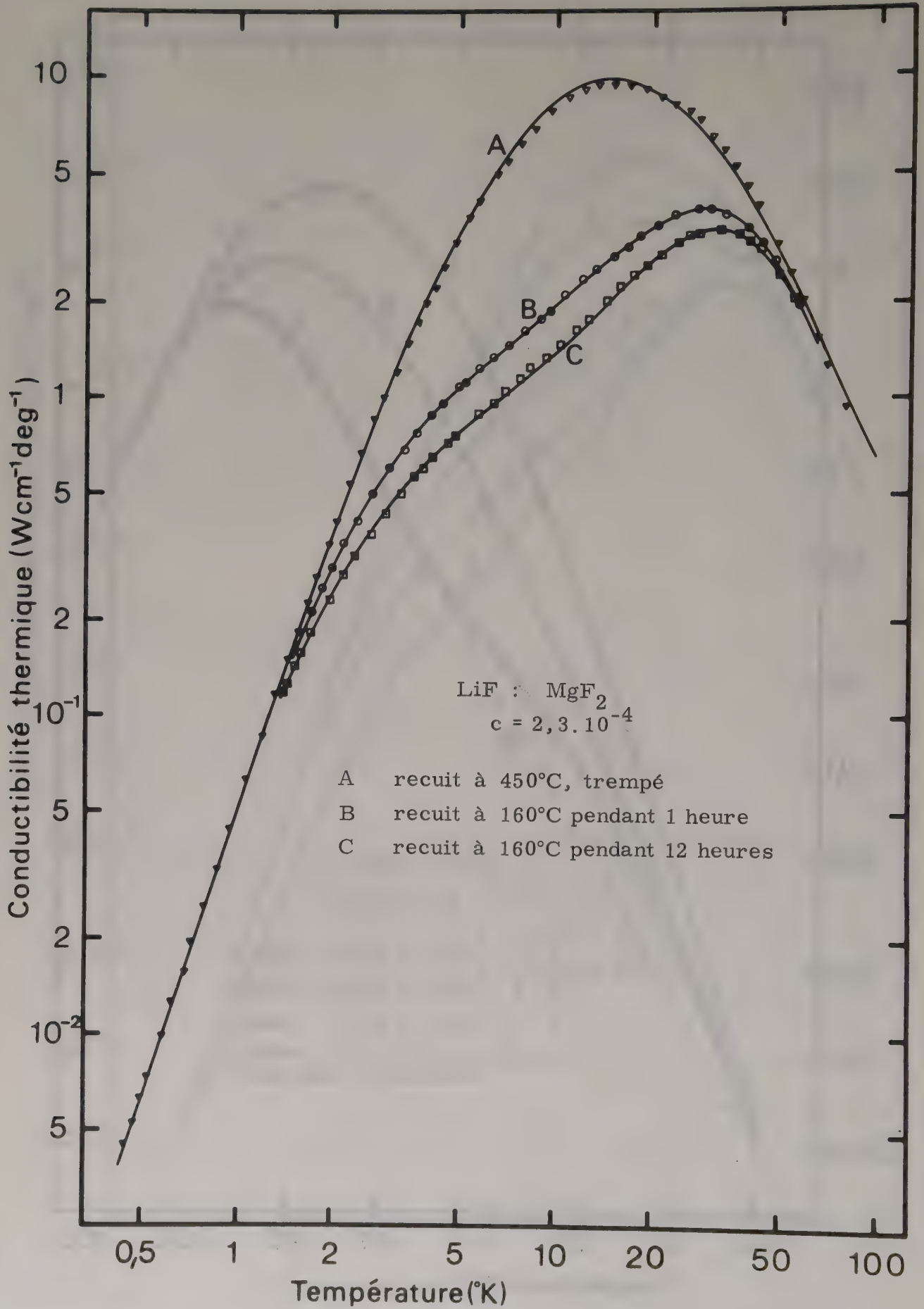


Figure III.5

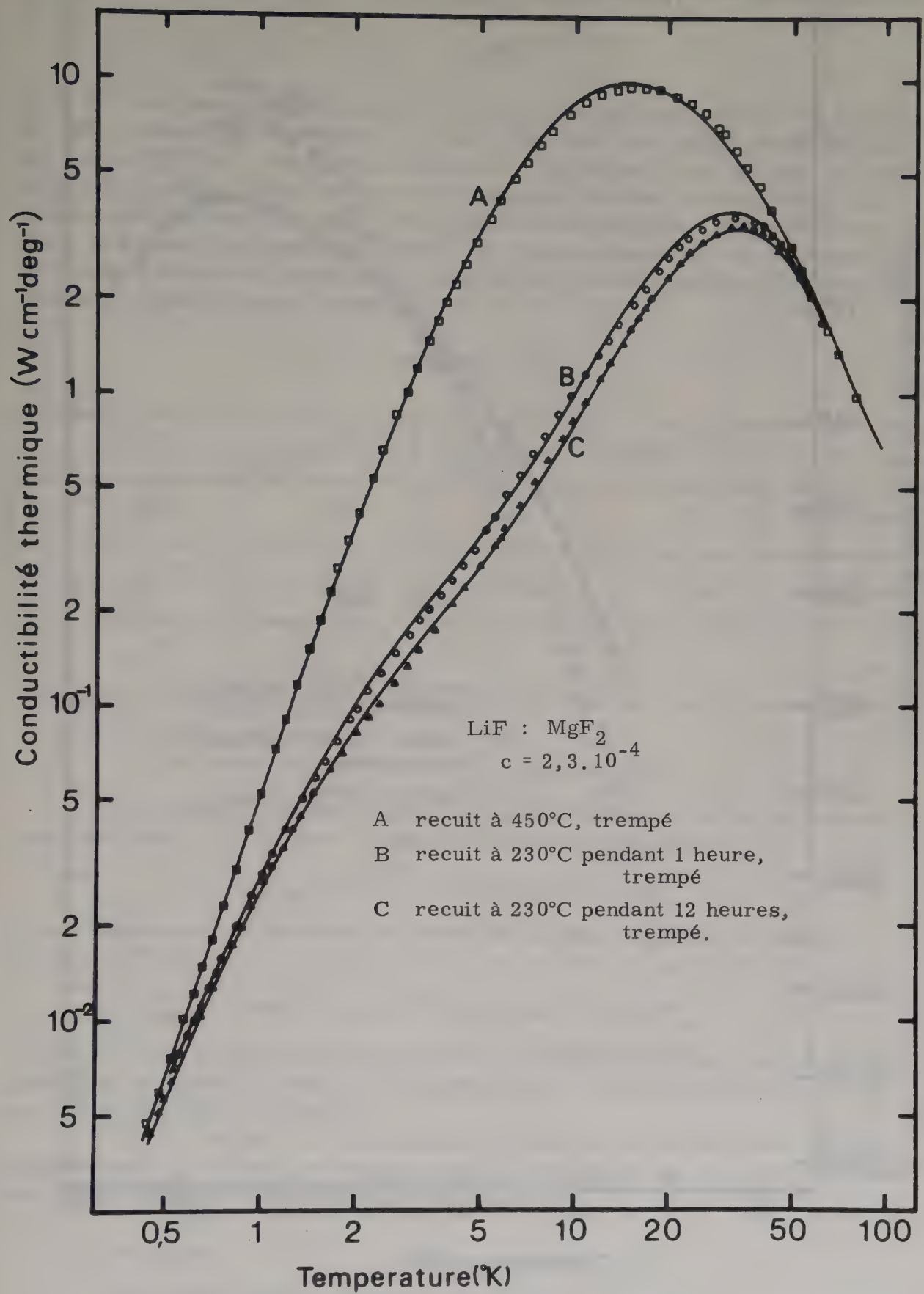


Figure III.6

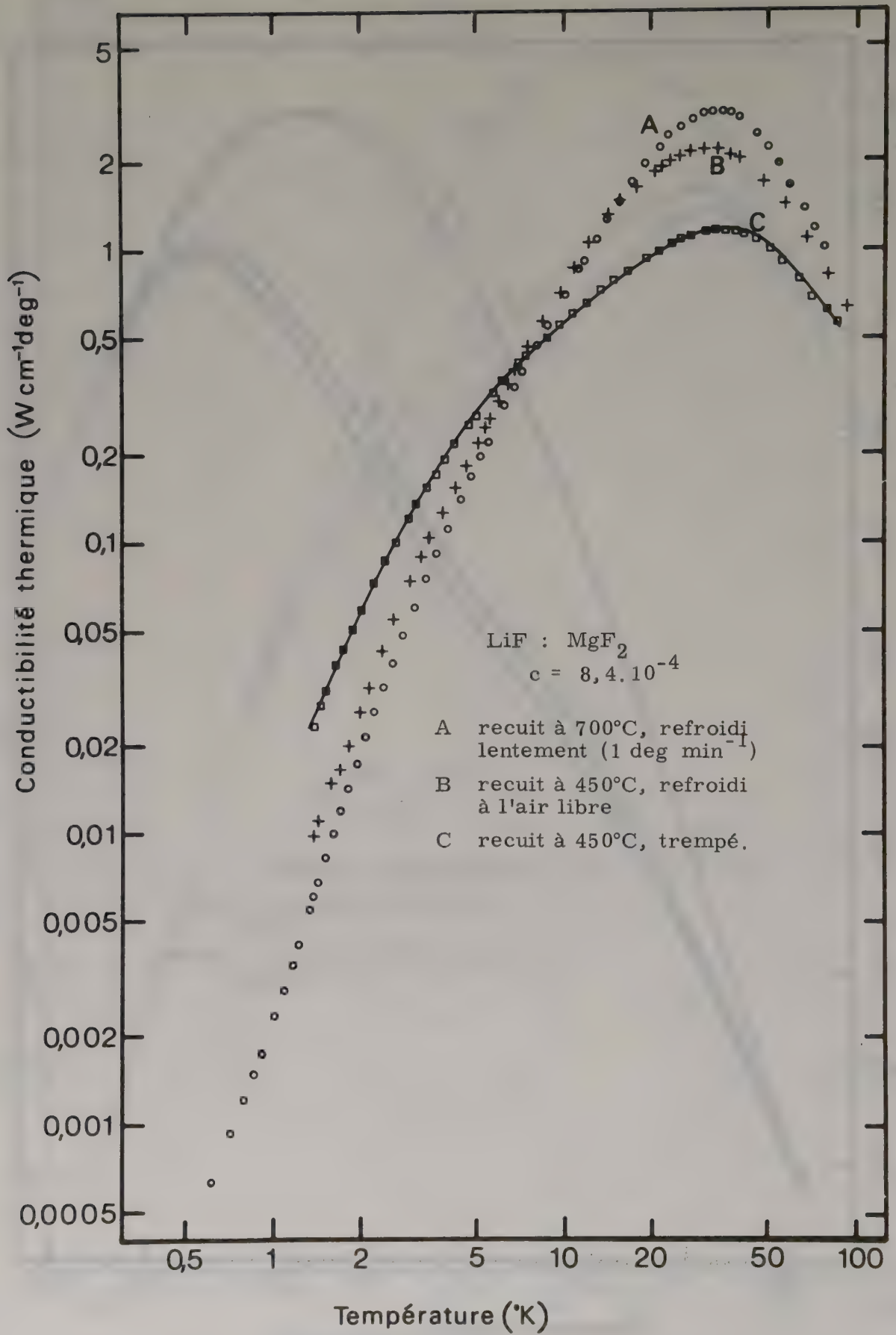


Figure III.7

où V_0 est la cellule élémentaire contenant une molécule de LiF ($V_0 = 16.10^{-24} \text{ cm}^3$)

$$\text{et } \Gamma = \sum c_i \left(\frac{1}{12} \left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2 + \left(\frac{\Delta F_i}{\sqrt{6} F} - 6 \sqrt{2/3} \frac{\Delta R_i}{R} \right)^2 \right)$$

M, F et R sont respectivement la masse, la force de liaison interatomique et le rayon de la cellule élémentaire non perturbée ; c_i est la probabilité pour qu'une cellule contienne une impureté de type i (concentration atomique) et ait les paramètres $M + \Delta M_i$, $F_i + \Delta F_i$ et $R + \Delta R_i$. Seul le premier terme lié à la différence de masse peut être calculé, les autres doivent être estimés à partir des grandeurs macroscopiques. Nous avons repris le calcul de Klemens, qui considère l'ion Mg^{2+} et la lacune séparément, en utilisant pour M, F et R des grandeurs moléculaires à la place des grandeurs atomiques, et obtenu les valeurs rassemblées dans le tableau III.1.

TABLEAU III.1

	$\frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{\Delta M_i}{M}$	$\frac{\Delta F_i}{\sqrt{6} F}$	$6\sqrt{2/3} \frac{\Delta R_i}{R}$	Γ
Mg^{2+}	0,19	0	0	0,04 c (I-c)
1) Li	0,078	-0,43	+0,19	0,39 c (I-c)
2) ${}^6\text{Li}$	$1,11.10^{-2}$	0	0	$1,1.10^{-45}$

1) lacune de lithium

2) la concentration naturelle de ${}^6\text{Li}$ dans Li est 0,074

En pratique, l'influence du Mg^{2+} est négligeable devant celle de la lacune et nous avons pris $\Gamma = 0,4 \text{ c}$ pour l'ensemble impureté et lacune, d'où :

$$\tau_{\text{Def,po}}^{-1} (\text{Mg}^{2+}) = 0,4.1,22.10^{-40} \text{ c. } \omega^4$$

A cette expression, il faut ajouter la valeur due au défaut de masse de l'isotope ${}^6\text{Li}$ ($1,1.10^{-45}$) :

$$\tau_{\text{Def,po}}^{-1} (\text{total}) = (1,1.10^{-45} + 0,4.1,22.10^{-40} \text{ c.}) \omega^4$$

On pourrait faire des réserves sur l'exactitude du coefficient numérique, mais il se trouve qu'ici nous connaissons la concentration en magnésium et nous verrons qu'il est en bon accord avec la valeur expérimentale.

Dans le tableau III.2 sont rassemblées toutes les valeurs calculées, ainsi que celles utilisées pour ajuster les courbes expérimentales de LiF pur et de LiF faiblement dopé en Mg. Elles seront discutées en détail plus loin.

4.2. Précipités

Des calculs précis de la diffusion des ondes élastiques par des précipités dans un milieu cristallin sont très difficiles. Les détails du calcul dépendent de la forme et de

la taille des précipités, ainsi que des caractéristiques élastiques relatives. Mais dans les deux cas limites où $qa < 1$ et $qa > 1$ (q est le vecteur d'onde des phonons et a le diamètre du précipité sphérique), les résultats sont simples.

En effet, pour des phonons de longueur d'onde beaucoup plus petite que le diamètre des précipités ($qa > 1$) on a un problème d'optique géométrique. Un précipité possède une section efficace constante pour tous les phonons incidents, indépendante de leur fréquence et de leur direction, et égale à la section géométrique

$$\sigma = \frac{\pi}{4} a^2$$

Si le précipité n'est pas sphérique, la taille effective dépend de la direction du phonon incident, mais la section efficace est toujours indépendante de la fréquence.

D'autre part, pour des phonons d'une longueur d'onde nettement supérieure au diamètre des précipités ($qa < 1$), on prévoit une diffusion suivant une loi de Rayleigh. YING et TRUELL (1964) ont calculé la section efficace de diffusion des ondes sonores sur une sphère élastique du diamètre a dans un solide élastique isotrope.

$$\sigma_R = \frac{\pi}{144} g a^6 q^4$$

La valeur du coefficient g dépend des propriétés élastiques de la matrice et de l'inclusion et de l'adaptation des deux réseaux ; pour une cavité sphérique dans LiF, on obtient d'après ces auteurs

$$g \approx 10$$

ces deux cas limites peuvent être effectivement observés sur une même courbe (figure III. 8). Compte tenu de la relation

$$\tau^{-1} = N v \sigma \quad (N = \text{nombre des centres diffuseurs})$$

Nous avons réussi à ajuster la courbe expérimentale obtenue après un recuit à 230°C suivi d'une trempe dans l'azote liquide de l'échantillon LiF : Mg F₂ ($c = 2,3 \cdot 10^{-4}$) au-dessous de 3°K ($qa < 1$) avec

$$\tau^{-1}_{\text{prec}} \approx q^4 \quad (\text{courbe C})$$

et au-dessus de 10°K ($qa > 1$), avec

$$\tau^{-1}_{\text{prec}} = \text{constante} \quad (\text{courbe B})$$

Pour la région $qa \approx 1$, SCHWARTZ et WALKER (1967) ont utilisé le calcul numérique d'ANDERSON (1950) concernant la diffusion des ondes acoustiques par une sphère élastique dans un fluide. Suivant les densités relatives et les vitesses du son relatives, on trouve des sections efficaces, soit des oscillations en fonction de g , soit un seul pic, soit une transition lisse du domaine Rayleigh au domaine géométrique, SCHWARTZ et WALKER ont proposé un temps de relaxation très compliqué ; l'intégrale de la conduction thermique n'étant pas très sensible à la structure fine de la section efficace, parce qu'elle n'implique qu'une moyenne sur le spectre des phonons, nous avons simplifié leur forme en négligeant les oscillations.

Nous avons alors obtenu l'expression suivante pour le temps de relaxation qui est représenté sur la figure III. 9 (courbe B : modèle SCHWARTZ-WALKER)

$$\begin{aligned} \tau^{-1}_{\text{prec}} &= \frac{(1 + R e^{-0,5}) \pi N v a^6 q^4}{4 (1,5)^4} \quad \text{si } qa < 1,5 \\ &= (1 + R e^{-qa/3}) \pi N v \frac{a^2}{4} \quad \text{si } qa > 1,5 \end{aligned}$$

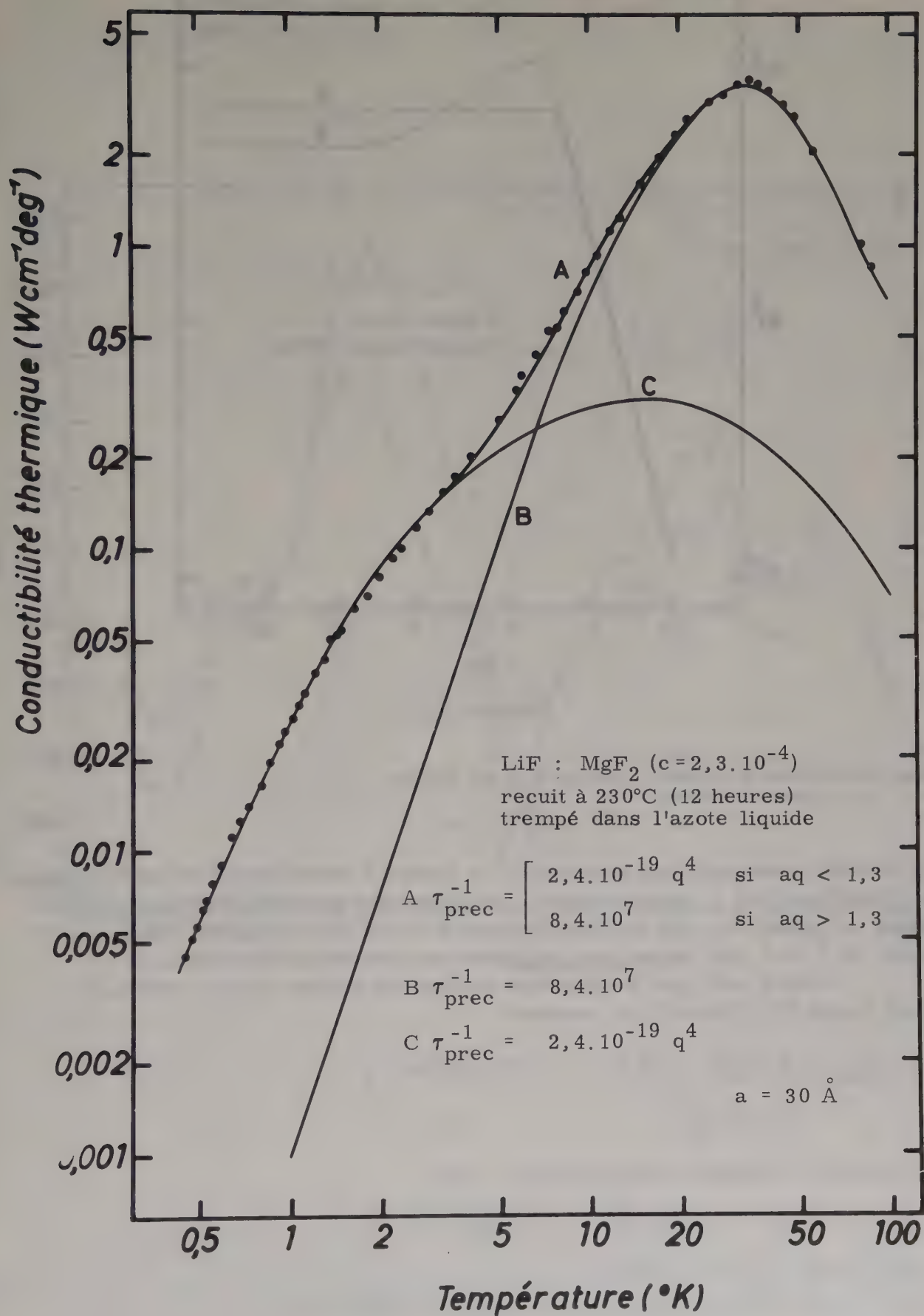


Figure III. 8

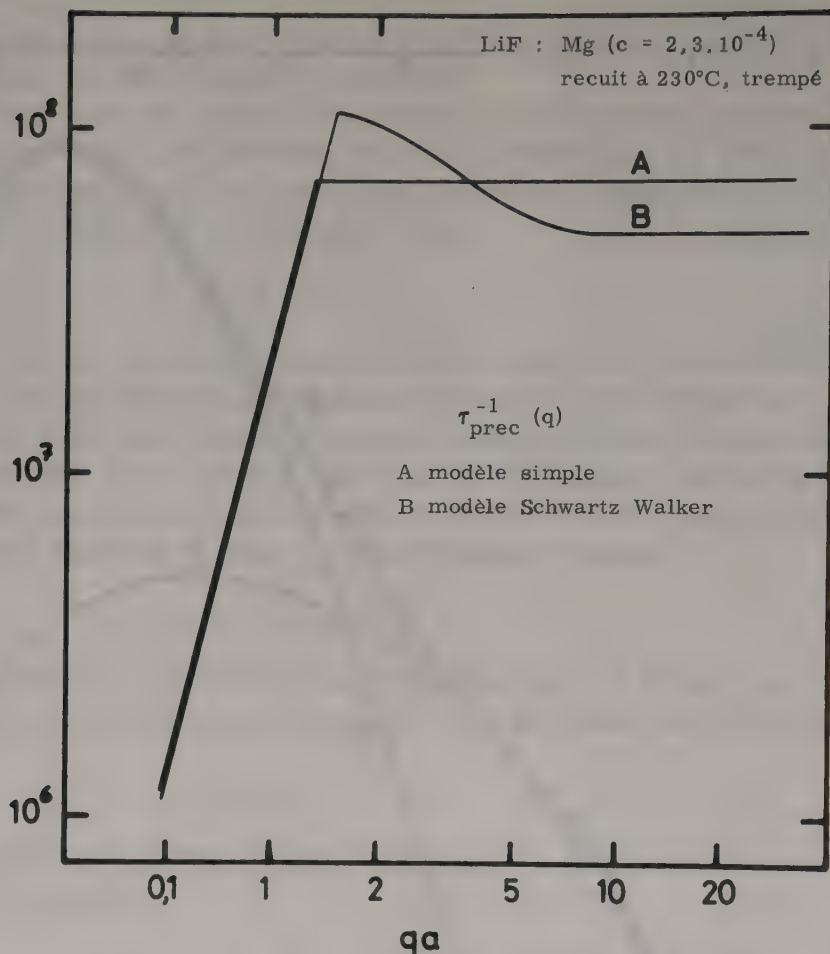


Figure III.9

Dans l'approximation de Debye, que nous avons utilisée

$$q = \frac{\omega}{v} = \frac{k}{\hbar v} \times T$$

Ces formules contiennent trois paramètres : le nombre N des précipités par unité de volume, leur diamètre effectif a et une constante R qui dépend des propriétés élastiques des précipités et de la matrice ; elle doit être constante pour une phase précipitée donnée. Les valeurs de N et a sont définies par l'ajustement des courbes expérimentales.

D'autre part, nous avons essayé d'ajuster nos courbes avec un modèle plus simple (figure III.9, courbe A) en supposant

$$\begin{aligned} \tau_{prec}^{-1} &= N v \frac{\pi}{144} g a^6 q^4 & \text{si } qa < 1 \\ &= N v \pi \frac{a^2}{4} & \text{si } qa > 1 \end{aligned}$$

La condition de continuité impose pour $qa = 1$, que

$$N v \pi \frac{a^2}{4} = N v \frac{\pi}{144} g a^6 q^4$$

et définit ainsi $g = 36 = \text{constant}$.

Dans le cas du modèle de SCHWARTZ-WALKER, on obtient pour

$$g = \frac{36}{(1,5)^4} (1 + R e^{-0,5})$$

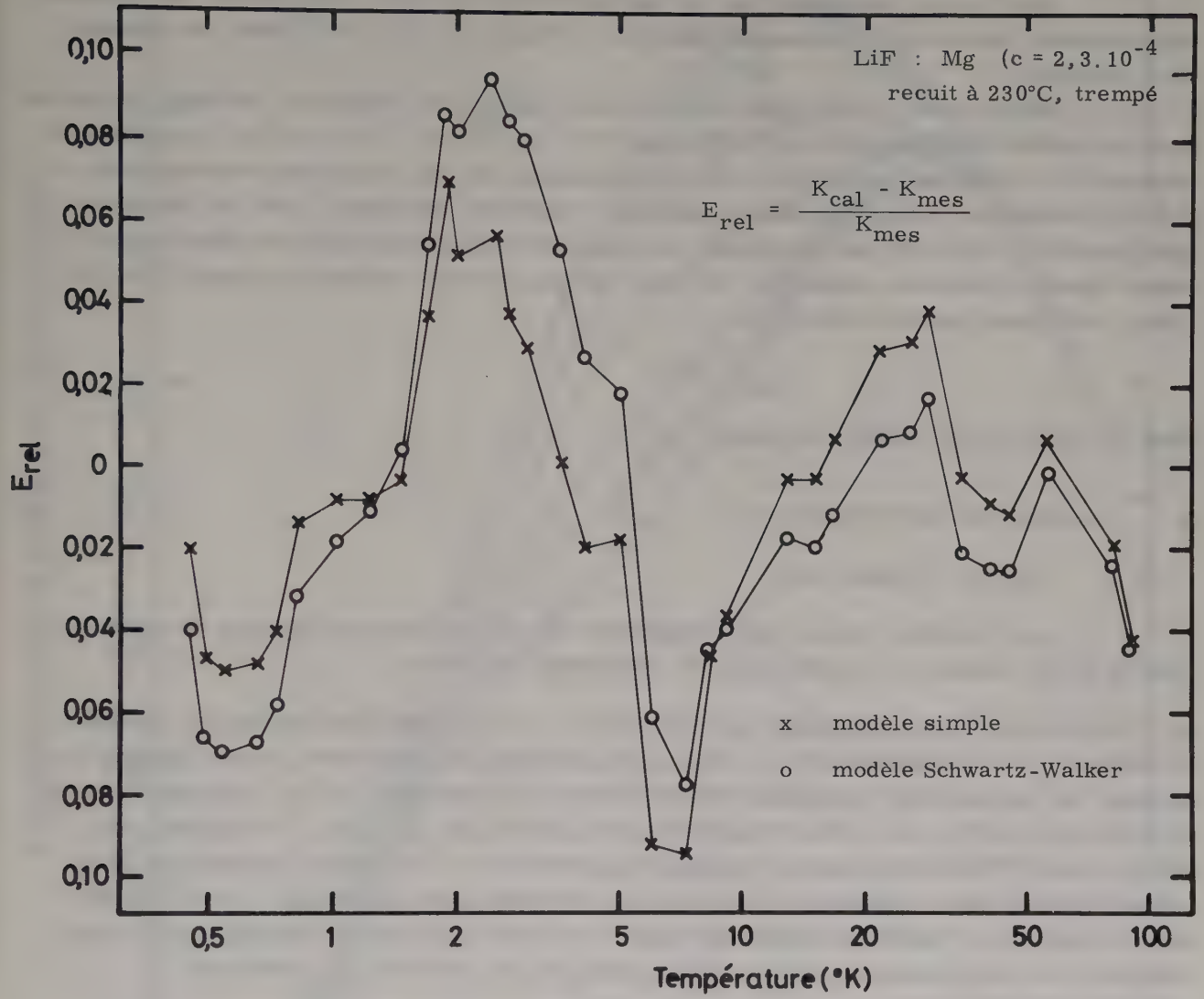


Figure III.10

Mais pour obtenir un bon accord, tel que celui de la courbe A de la figure III.8, il n'a pas été possible de garder cette valeur de g constante. Ceci nous ramène à utiliser trois paramètres ajustables dans les deux cas. Sur la figure III.10, nous avons tracé l'écart relatif entre les valeurs expérimentales de $K(T)$ ($\text{LiF} : \text{Mg F}_2$, $c = 2,3 \cdot 10^{-4}$, recuit à 230° , trempé dans l'azote liquide, figure III.10) et celles calculées dans les deux modèles avec les mêmes valeurs de a . On remarque que l'accord est sensiblement le même.

Nous avons rassemblé tous les paramètres nécessaires pour ajuster les résultats expérimentaux obtenus avec l'échantillon de $\text{LiF} : \text{Mg F}_2$ ($c = 2,3 \cdot 10^{-4}$) dans les tableaux III.3 et III.4).

Sur la figure III.11, nous montrons des courbes de conduction thermique calculées dans le modèle de SCHWARTZ-WALKER avec $N = 2 \cdot 10^{+5} \text{ cm}^{-3}$, $R = 0,2$ et une série des valeurs de a comprise entre 5 et 30 Å. On remarque que les précipités de diamètre de 5 Å se comportent comme des défauts ponctuels (diffusion Rayleigh). Avec des diamètres grandissants, on observe une dépression qui apparaît à des températures de plus en plus basses quand le diamètre augmente. $K(T)$ est particulièrement sensible à la taille des précipités, ce qui est normal du fait que

$$\tau_{\text{prec}}^{-1} \sim a^6$$

dans la région de la diffusion Rayleigh.

5 - DISCUSSION DES RESULTATS

5.1. LiF pur (tableau III.2)

Les résultats obtenus sur l'échantillon de LiF pur nous ont permis de tester la qualité de nos mesures. On peut faire les remarques suivantes :

a) L'accord est assez satisfaisant pour le terme L , et il n'était pas nécessaire d'utiliser un terme en ω , indiquant qu'il y a très peu de dislocations dans notre cristal. Malgré le sablage, la surface était légèrement réfléchissante. Ces résultats sont en accord avec ceux de THACHER (1967), qui a étudié également des cristaux de LiF pur. Il a supposé qu'il n'y a aucune réflexion spéculaire des phonons, lorsqu'il y a un nombre suffisant de dislocations situées juste au-dessous de la surface, introduites par le sablage. Conformément à cette hypothèse, BERMAN et BROCKS (1965) ont obtenu un très bon accord pour le libre parcours moyen L , mais ils étaient obligés d'utiliser un terme en ω , indiquant la présence des dislocations.

b) Pour les défauts ponctuels, la valeur expérimentale de A est voisine de celle qu'on peut calculer pour les isotopes naturels du Li. La petite différence observée est très probablement due aux impuretés résiduelles ; la principale étant Mg, on peut déduire par comparaison avec les échantillons dopés une concentration atomique de 10^{-5} de Mg^{2+} .

5.2. LiF dopé au Mg

5.2.1. Défauts ponctuels (tableau III.2)

Des termes supplémentaires en ω^4 et ω dans l'inverse du temps de relaxation permettant de rendre compte correctement de la forme des courbes obtenues avec des échantillons faiblement dopés (figure III.2). A ce propos, nous n'avons pas observé de mode résonnant dû à une lacune quasi-libre, comme cela a été proposé pour d'autres systèmes : halogénures alcalins dopés avec des impuretés divalentes cationiques (SCHWARTZ et WALKER

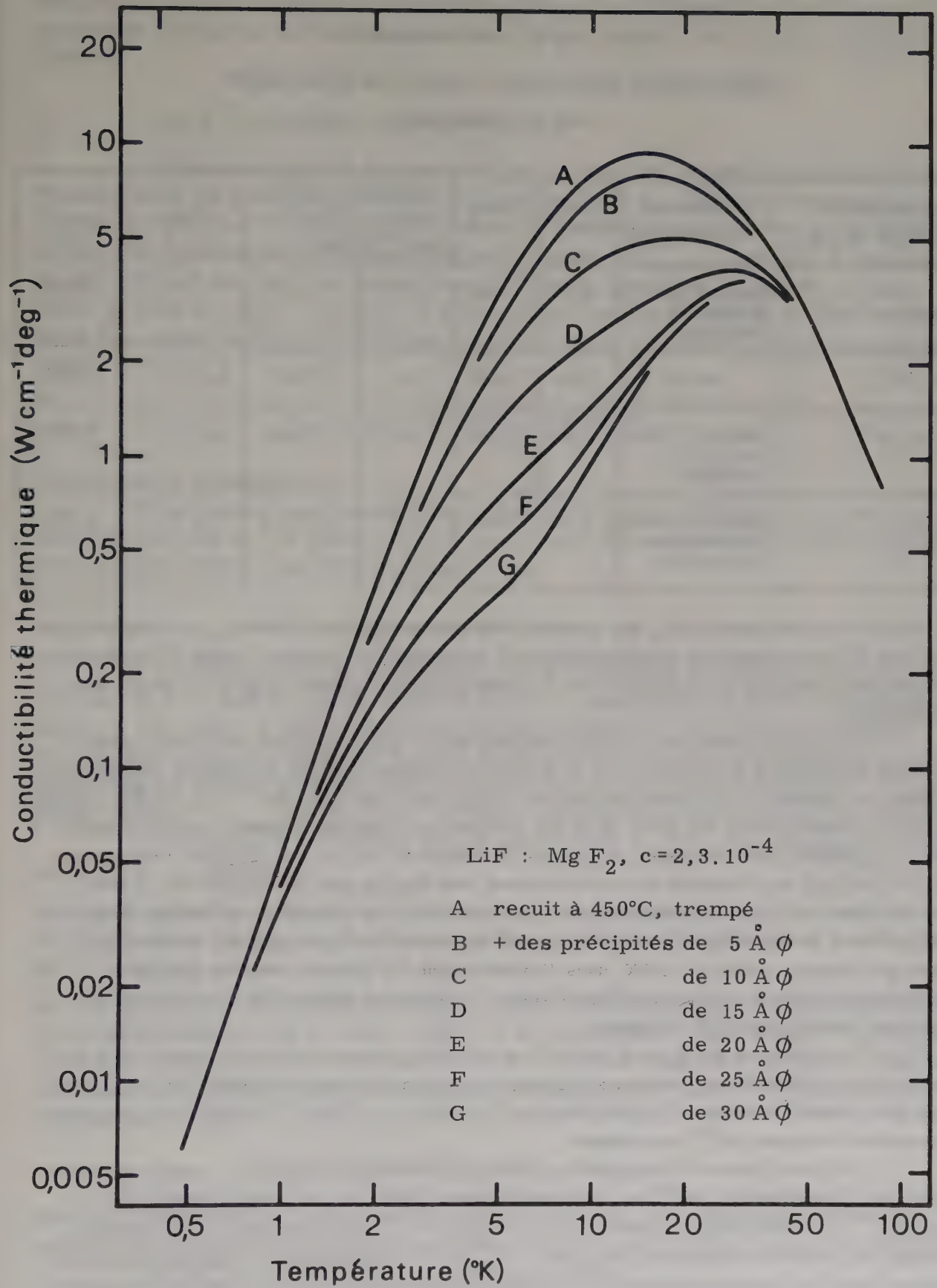


Figure III. 11

TABLEAU III.2

LiF : Mg F₂ (défauts ponctuels)COEFFICIENTS DEDUITS DE L'ANALYSE NUMERIQUE
DES COURBES K(T)

Concentration atomique en Mg	Traitement thermique	L _{exp} [cm]	L _{theo} [cm]	A ^(10⁴⁵) _{exp} [sec ⁺³]	A ^(10⁴⁵) _{theo} [sec ⁺³]	D _{exp} [-]	σ écart type
pur (Harshaw 66)	Recuit à 700°C et refroidi lentement	0,33	0,29	1,5	1,1	0	0,032
6.10 ⁻⁵	aucun	0,48	0,38	2,1	1,1+2,9	3,8.10 ⁻⁷	0,037
7,4.10 ⁻⁵	Recuit à 700°C refroidi lentement	0,48	0,42	4,5	1,1+3,6	1,8.10 ⁻⁷	0,035
2,3.10 ⁻⁴	Recuit à 450°C trempé dans N ₂ liquide	0,45	0,41	14,3	1,1+11,7	3,8.10 ⁻⁷	0,043

Ce résultat est compatible avec les mesures des thermocourants ioniques, qui indiquent que dans LiF la lacune est très vraisemblablement en position de premier voisin du magnésium ; elle est donc très liée à l'ion Mg²⁺, or le mode résonnant n'existe que si la lacune est quasi-libre.

En ce qui concerne la valeur absolue de A, l'accord entre les valeurs expérimentales déterminées à mieux que 10 % et celles calculées d'après la formule de Klemens est bon, en supposant un nombre de lacunes égal à celui des ions Mg²⁺. Ce résultat appelle quelques commentaires. En effet, dans les échantillons faiblement dopés, refroidis lentement, les dipôles sont totalement regroupés en trimères. En ce qui concerne l'échantillon 2,3.10⁻⁴ de Mg, des mesures de concentrations des dipôles par la méthode des thermocourants ioniques (i.T.C.) effectuées par LAJ (1968) sur un échantillon de même taille que ceux que nous avons utilisés pour les mesures de conduction thermique ont montré que même la trempe à partir de 450°C dans l'azote liquide ne permet d'obtenir que 15 % des impuretés sous la forme des dipôles libres. Les autres dipôles ont eu le temps de s'associer sous la forme de trimères.

Les valeurs de A pour les défauts ponctuels correspondent donc dans tous les cas non aux dipôles libres, mais aux trimères. Il est surprenant de trouver un bon accord entre les valeurs calculées et expérimentales, car dans son calcul, KLEMENS a considéré la lacune et le cation Mg²⁺ séparément.

On peut essayer d'expliquer ce résultat de la façon suivante : dans le calcul de KLEMENS, l'influence de Mg²⁺ est négligeable devant celle de la lacune (tableau III.1). L'ion Mg²⁺ a sensiblement le même rayon ionique que Li⁺ qu'il remplace et KLEMENS a négligé son excès de charge en supposant $\frac{\Delta F}{F} = 0$. L'association de dipôles libres en trimères ayant un moment électrique nul élimine pratiquement tous les effets de charge à longue distance. Il ne reste que le défaut de masse et le champ de contrainte de trois

lacunes. Il est donc raisonnable d'admettre que la contribution des trimères s'explique bien par l'action de trois lacunes. La diffusion des phonons sur un dipôle est certainement plus importante à cause de son moment électrique non nul, que celle d'un dipôle groupé dans un trimère.

5.2.2. Précipitation réversible

Nous avons attribué les anomalies des courbes de l'échantillon dopé avec $2,3 \cdot 10^{-4}$ de magnésium aux précipités (figure III.3, III.4, III.5, III.6). L'analyse numérique nous a permis de déterminer la taille a et le nombre N des précipités pour chaque recuit (tableau III.3). Les résultats obtenus à l'aide des deux modèles de τ_{prec}^{-1} (figure III.9, tableau III.4) montrent que la valeur ajustée pour la taille des précipités ne dépend pas de la forme précise de τ_{prec}^{-1} . De plus, on peut constater que ce paramètre a est remarquablement bien défini ($\pm 3\%$), si l'on regarde la figure III.12 sur laquelle nous avons tracé l'écart type

$$E = \left(\frac{1}{N} \sum \left(\frac{K_{\text{cal}} - K_{\text{mes}}}{K_{\text{mes}}} \right)^2 \right)^{1/2}$$

en fonction du paramètre a .

Par contre, les valeurs qu'on obtient pour N et g dépendent fortement du modèle choisi (tableau III.4) ; la différence entre ces valeurs peut facilement atteindre 100 %. Mais leur variation relative doit être correcte.

5.2.2.1. Phases métastables

D'après LILLEY et NEWKIRK (1967), qui ont étudié la précipitation dans les cristaux de LiF dopé au magnésium (voir annexe du chapitre III, page 55), nous supposons que pour des recuits à des températures inférieures à 230°C, c'est la phase métastable $6 \text{ LiF} \cdot \text{Mg F}_2$ qui est précipitée. A l'aide du paramètre cristallin de cette phase ($a = 8,20 \text{ \AA}$) nous avons pu calculer la quantité de magnésium précipité en valeur absolue (C_{prec}) et en valeur relative (C_{prec}/C_0), $C_0 = 1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ étant la concentration totale en magnésium.

Les résultats sont portés dans le tableau III.3 a. En ce qui concerne des valeurs de A et D , on remarque :

- a) que la valeur de A augmente un peu avec la température du recuit. Ceci peut être attribué à l'accroissement du nombre de dipôles subsistant à l'équilibre avec les trimères, qui est gouverné par une loi d'action de masse.
- b) que la valeur de D tenant compte de la diffusion des phonons sur les dislocations, qui est très importante après le recuit à 450°C et la trempe dans l'azote liquide, diminue après les recuits à 100, 125, et 150°C pour aboutir à une valeur limite qui correspond, d'après la formule de KLEMENS (voir au chapitre II, paragraphe 2.3, page) à une densité de dislocations

$$N_D \approx 10^9 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$$

D'après MOSS (1966) les valeurs déduites par les mesures de conduction thermique sont entre 100 et 1000 fois plus grandes que celles obtenues par la méthode des figures d'attaque.

En ce qui concerne les précipités, on constate :

- a) que le nombre des précipités est très faible, ainsi que la quantité de magnésium précipitée ($\approx 1\%$) ;

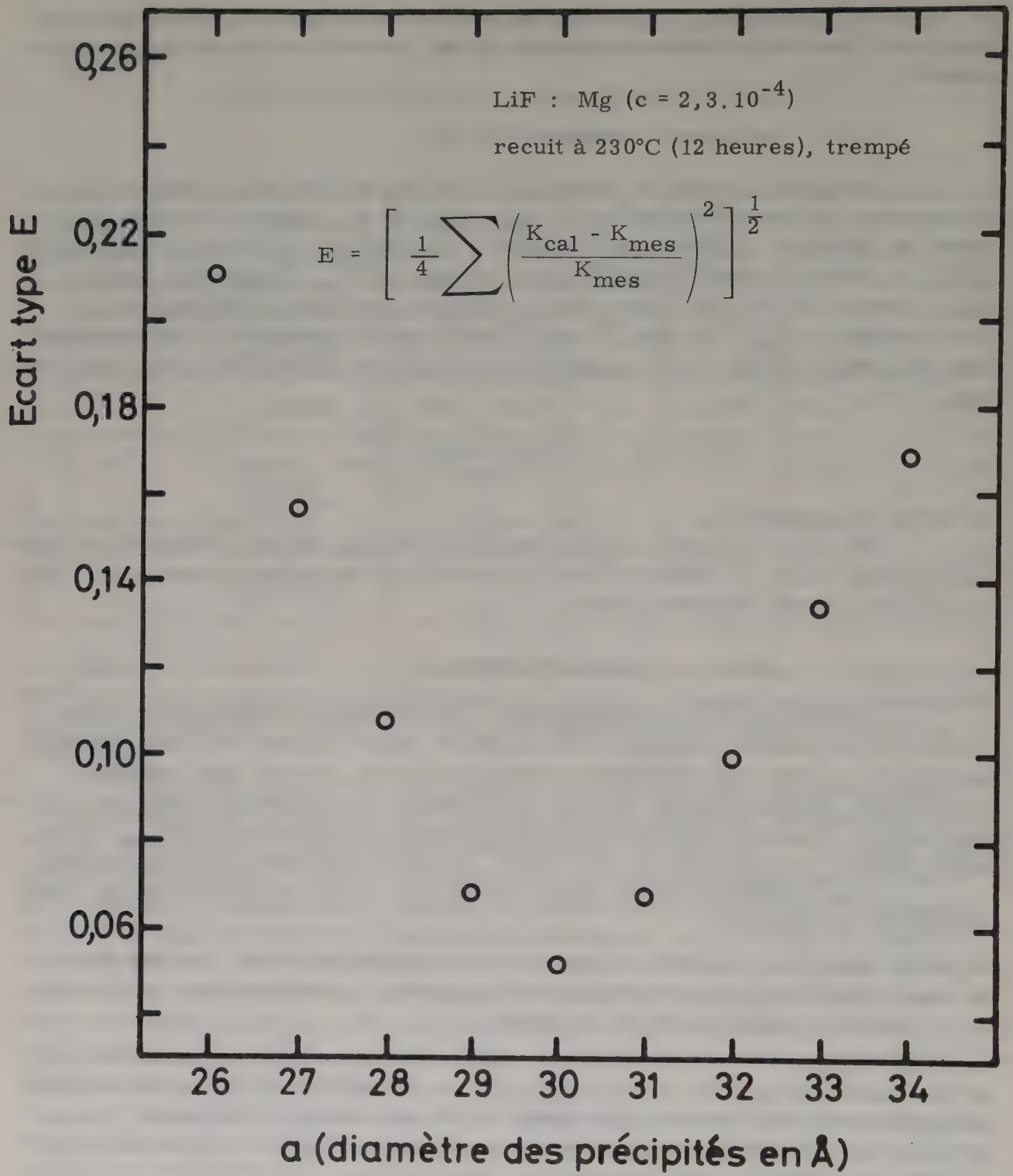


Figure III. 12

TABLEAU III.3 a

LiF : Mg (Cat = $2,3 \cdot 10^{-4}$), phase métastable.

Coefficients déduits de l'analyse numérique des courbes K(T)

Traitement thermique	L_{exp} [cm]	D_{exp} [-]	$A_{exp} \cdot 10^{45}$ [sec ³]	N [cm ⁻³]	R [-]	a [Å]	$C_{prec}^{(Mg)}$ [cm ⁻³]	$\frac{C_P}{C_O} = 1,4 \cdot 10^{19}$ [cm ⁻³]	σ Ecart type
Recuit à 450°C (1) trempé dans N ₂ liquide	0,45	$3,8 \cdot 10^{-7}$	14,3	-	-	-	-	-	0,043
(1) + recuit 1 heure (2) à 100°C, refroidi à l'air libre	0,45	$2,8 \cdot 10^{-7}$	14,3	$3,9 \cdot 10^{15}$	2,1	11	$0,17 \cdot 10^{17}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	0,038
(1) + recuit 1 heure (3) à 125°C, refroidi à l'air libre	0,45	$1,8 \cdot 10^{-7}$	15,7	$3,5 \cdot 10^{15}$	2,1	12	$0,26 \cdot 10^{17}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	0,033
(1) + recuit 1 heure (4) à 150°C, refroidi à l'air libre	0,48	$8 \cdot 10^{-8}$	16,0	$3,2 \cdot 10^{15}$	2,1	16	$0,66 \cdot 10^{17}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	0,022
(1) + recuit 1 heure (5) à 160°C refroidi à l'air libre	0,48	$8 \cdot 10^{-8}$	16,0	$2,6 \cdot 10^{15}$	2,1	18	$0,82 \cdot 10^{17}$	$0,57 \cdot 10^{-2}$	0,036
(1) + recuit 12 heures (6) à 160°C refroidi à l'air libre	0,48	$8 \cdot 10^{-8}$	16,0	$4,6 \cdot 10^{15}$	2,1	18	$1,28 \cdot 10^{17}$	$0,89 \cdot 10^{-2}$	0,040
(1) + recuit 1 heure (7) à 185°C refroidi à l'air libre	0,50	$8 \cdot 10^{-8}$	15,3	$2,4 \cdot 10^{15}$	2,1	24	$1,23 \cdot 10^{17}$	$0,85 \cdot 10^{-2}$	0,041

b) que le nombre des précipités augmente peu avec la durée du recuit, mais pour une durée donnée, il diminue si la température du recuit augmente ;

c) que la taille des précipités ne dépend que de la température du recuit, comme les expériences de durée variable effectuées à 160°C (tableau III.3 a) et à 230°C (tableau III.3 b) le démontrent (figures III.5 et III.6) ; la taille des précipités augmente avec la température du recuit (figure III.13).

La simplicité des résultats est surprenante, surtout la bonne définition des diamètres des grains à une température donnée.

Les phénomènes de ségrégation en phase solide sont très divers et souvent mal expliqués. Nous ne pouvons espérer élaborer à partir de nos résultats une théorie de la cinétique de la précipitation dans ce système relativement exceptionnel.

Nous avons fait cependant la remarque suivante : une transformation de

TABLEAU III. 4

LiF : Mg Fr (Cat = $2,3 \cdot 10^{-4}$)COMPARAISON ENTRE LE MODELE "SIMPLE"
ET CELUI DE SCHWARTZ ET WALKER

Traitement thermique	Modèle	L_{exp} [cm]	D_{exp} [cm]	$A_{\text{exp}} \cdot 10^{45}$ [sec ⁻³]	N [cm ⁻³]	g [-]	a [Å]	Cp [cm ⁻³]	C p/Ce	σ Ecart type
Recuit à 150°C 1 heure refroidi à l'air libre	"Schwartz Walker"	0,48	$8 \cdot 10^{-8}$	16,0	$3,2 \cdot 10^{15}$	16	16	$0,66 \cdot 10^{17}$	$0,46 \cdot 10^{-2}$	0,02
	"simple"	0,48	$8 \cdot 10^{-8}$	16,0	$6,3 \cdot 10^{15}$	9	16	$1,3 \cdot 10^{17}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,056
Recuit à 230°C 12 heures trempé dans l'azote liquide	"Schwartz Walker"	0,62	$3,6 \cdot 10^{-6}$	12,9	$1,3 \cdot 10^{15}$	20	30	$1,1 \cdot 10^{18}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	0,050
	"simple"	0,62	$3,6 \cdot 10^{-6}$	12,9	$2,3 \cdot 10^{15}$	13	30	$2,0 \cdot 10^{18}$	$13,8 \cdot 10^{-2}$	0,065

phase est toujours accompagnée d'une variation de l'enthalpie libre du système. Si l'on calcule la différence d'enthalpie libre entre la phase en solution et un précipité sphérique de diamètre a , on trouve (SWALIN, 1962) :

$$\Delta G(a, T) = + \pi a^2 \sigma - \frac{\pi}{6} a^3 N_0 (\Delta H - T (\Delta S_v - k \ln X^a))$$

avec σ = énergie d'interface entre la matrice et le précipité

N_0 = nombre des atomes de Mg par unité de volume dans le précipité

ΔH = différence d'enthalpie) entre une impureté en solution solide et celle dans
 ΔS_v = " d'entropie) un précipité
 vibrationnelle)

$k \ln X^a$ = entropie de mélange par impureté (X^a solubilité des impuretés en présence des précipités de diamètre a).

La variation de ΔG en fonction de a est portée sur la figure III.14. On obtient la différence du potentiel chimique $\Delta \mu$ entre l'impureté en solution solide et celle dans la phase précipitée en dérivant ΔG par rapport au nombre n des impuretés dans le précipité ($n = \frac{\pi}{6} a^3 N_0$)

$$\Delta \mu = + \frac{4 \sigma}{N_0 a} - \Delta H - T (\Delta S_v - K \ln X^a)$$

A l'équilibre $\Delta \mu = 0$, ce qui détermine un diamètre critique

$$a_{\text{crit}} = \frac{4 \sigma}{N_0 (\Delta H - T (\Delta S_v - k \ln X^a))}$$

ΔH , ΔS_v et $k \ln X^a$ sont des constantes et σ dépend faiblement de la température.

Il se trouve que les diamètres que nous avons obtenus et qui, dans notre système, semblent être stables, vérifient une loi similaire

$$a \approx \frac{a_0}{A - BT} \quad (\text{figure III.13})$$

Mais, en fait, cet équilibre ($\Delta \mu = 0$) est instable. Des grains de taille inférieure à la taille critique ont tendance à se dissoudre, car une diminution de a entraîne dans ce cas une diminution de $\Delta G(a, T)$. Au contraire, les grains de taille supérieure à la taille critique ont tendance à grossir, car cela entraîne également une diminution de $\Delta G(a, T)$. La taille critique apparaît ainsi comme une étape difficile à franchir.

Notre cas particulier est un peu différent si l'on admet l'existence des trimères. En effet, la solution n'est plus sursaturée en dipôles libres, mais seulement quasi-saturée par suite d'un équilibre dipôles-trimères peu disposés à précipiter. Les agglomérats qu'on a pu observer seraient créés par des fluctuations statistiques de la concentration des dipôles, donc très peu probables. Une fois arrivés à l'équilibre instable, ils ne se décomposent plus, mais la probabilité pour qu'ils continuent de croître est aussi très faible.

Nous n'avons pas réussi à calculer une courbe $K(T)$ qui s'adapte bien aux résultats expérimentaux obtenus après un recuit à 700°C du même échantillon et un refroidissement lent (figure III.4). Vraisemblablement, ceci est dû à la présence de précipités de différentes tailles formés au cours du refroidissement. Il serait sans grande signification d'introduire une distribution des tailles, car le nombre de paramètres ajustables devient trop grand. SCHWARTZ et WALKER (1967) ont observé le même phénomène dans des cristaux de

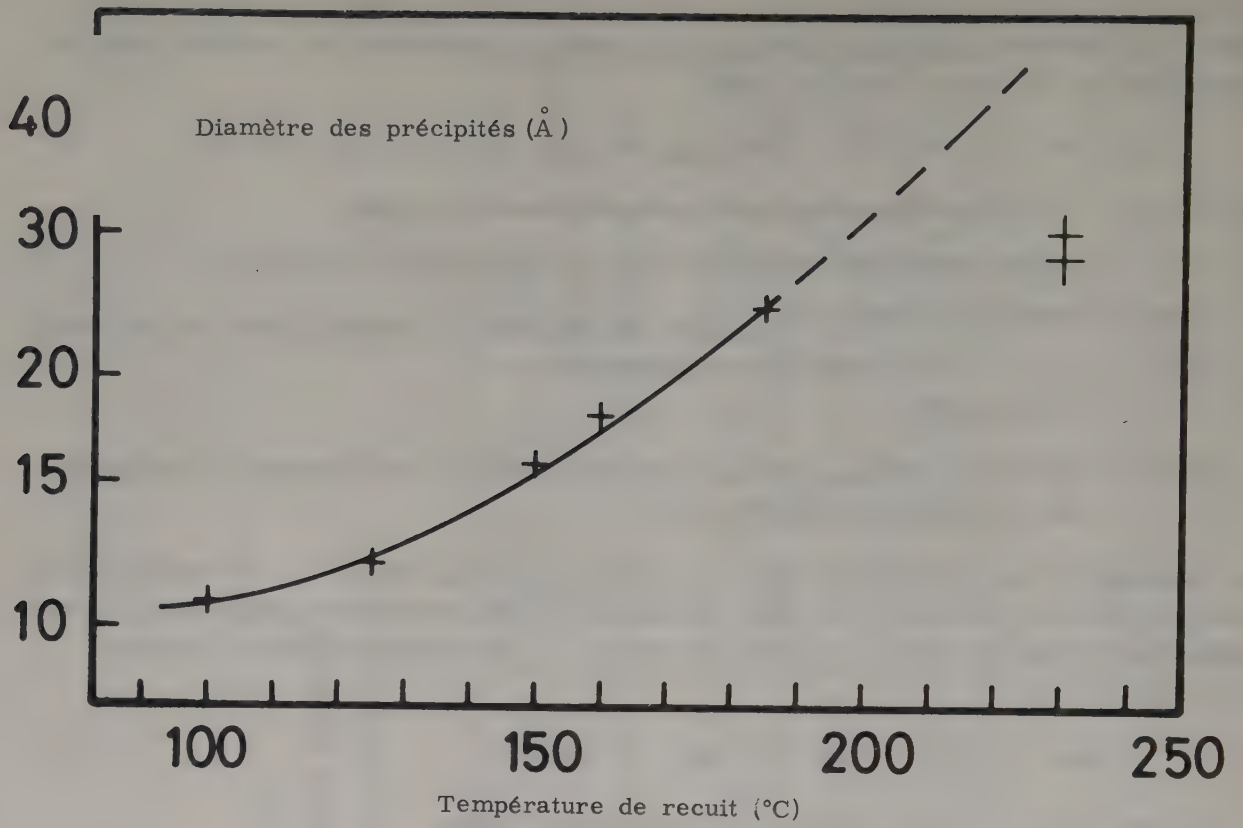


Figure III.13

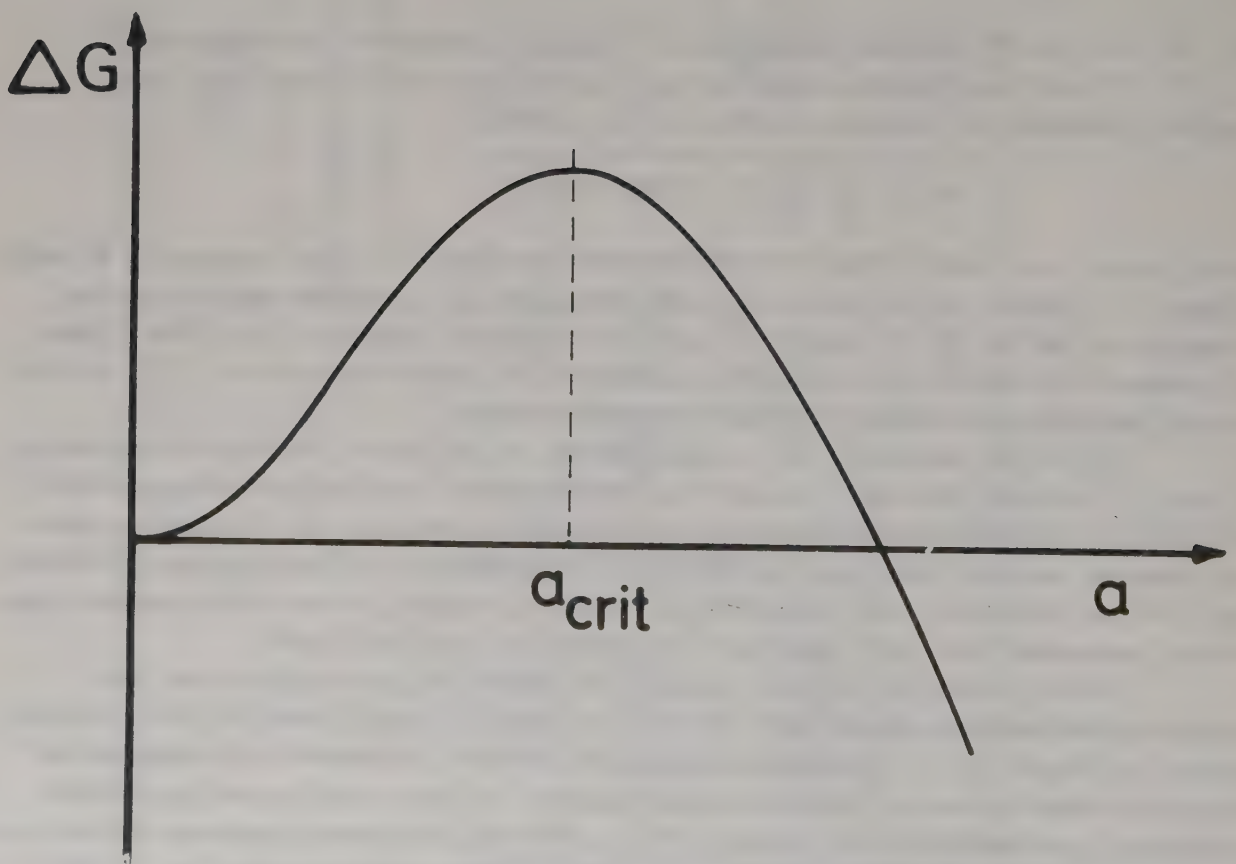


Figure III.14

K Cl : Sr Cl₂ recuits et refroidis lentement. Ils l'ont attribué à une diffusion des phonons, d'une part sur des précipités d'une seule taille, d'autre part sur les dislocations. Mais ils ne peuvent pas expliquer la disparition brutale de l'influence des dislocations à basses températures.

5.2.2.2. Phase Mg F₂

L'analyse des résultats obtenus après les recuits à 230°C (tableau III.3 b) semble indiquer qu'à cette température les impuretés ne se précipitent plus dans la phase métastable mais dans la phase Mg F₂. En effet, plusieurs arguments justifient cette hypothèse.

D'une part, pour ajuster les courbes expérimentales, il a fallu augmenter notablement le terme D (dû aux dislocations) et diminuer par contre le terme A (dû aux défauts ponctuels) par rapport aux valeurs obtenues après les recuits à des températures inférieures, et enfin accroître la valeur de R.

Effectivement, tandis que la phase métastable est cohérente avec la matrice (elle n'entraîne qu'un réarrangement dans le réseau de cations), la formation des précipités nécessite des déplacements des anions et des cations et l'adaptation du réseau de Mg F₂ à celui de LiF entraîne la présence de nombreuses dislocations et de fautes d'empilement.

La diminution du terme A ne peut s'expliquer que par une augmentation de la densité en Mg des précipités, car leur nombre et leur taille varient peu.

D'autre part, si l'on extrapole la courbe du diamètre des précipités de la phase métastable en fonction de la température du recuit vers des températures plus hautes, les diamètres obtenus après le recuit à 230°C se placent largement au-dessous de la courbe extrapolée (figure III.11), indiquant ainsi la présence d'une phase différente.

Enfin l'existence de la phase de Mg F₂ est confirmée par le diagramme des phases de LiF : Mg F₂ établi par LILLEY et NEWKIRK (1967), qui montre que le magnésium précipite sous forme de MgF₂ vers 240°C pour une concentration de $2,3 \cdot 10^{-4}$.

Des résultats semblables ont été obtenus par LEVELUT, LAMBERT et GUINIER (1968) dans le cas de LiF : NiF₂. Ils ont vu apparaître par la méthode de diffusion des rayons X aux petits angles des amas d'une phase de composition mal définie, variant entre Li₆NiF₈ et Li₂NiF₄ pour des recuits à des températures inférieures à 230°C. Après des recuits au-dessus de cette température, ils ont mis en évidence des précipités d'une phase ayant la structure d'une spinelle inverse : Li(LiNi)F₄. Leur courbe du diamètre des précipités en fonction de la température du recuit est tout à fait semblable à la nôtre, même en ce qui concerne les valeurs absolues (figure III.13). Quoique le système étudié soit un peu différent du nôtre, ce bon accord montre bien la validité de l'interprétation de nos mesures.

Il serait intéressant d'appliquer ces deux méthodes de détermination de la taille sur un échantillon identique, au moins sur des échantillons provenant du même lingot. Un monocristal de LiF renfermant du nickel en faible concentration ($c_{at} = 10^{-3}$) réparti d'une façon homogène conviendrait bien à ces mesures, mais il est difficile d'en obtenir un volume suffisant pour les mesures de conduction thermique.

5.2.2.3. Dissolution des précipités

Pour ajuster les résultats obtenus après un recuit à 290°C (figure III.4, courbe B), nous avons dû supposer la disparition complète des précipités, mais la présence d'un très grand nombre de dislocations et de défauts ponctuels supérieurs à ce que l'on peut calculer d'après la concentration en Mg²⁺ (tableau III.3 b). Cette dissolution des précipités avait déjà été signalée à la suite de mesures des pertes diélectriques effectuées sur un échantillon de même concentration en magnésium (PETIAU 1966). La dissolution des précipités n'entraîne

pas celle des dislocations, qui se recuisent à plus hautes températures, à 450°C il semble qu'à leur tour elles aient disparu. L'augmentation du terme en ω^4 est peut-être due à la stabilisation des dipôles dans le champ de contrainte des dislocations.

D'ailleurs, on peut constater que la valeur de L_{exp} nécessaire pour ajuster la courbe obtenue après le recuit à 290°C est très proche de la valeur théorique. Par contre, on note une augmentation de L_{exp} après les recuits à 230°C, qui est difficile à expliquer. WALTON qui a observé un phénomène semblable en étudiant des colloïdes d'argent dans NaCl a essayé de l'attribuer à la présence des autres processus de diffusion de phonons. En effet, dans ce cas, les phonons au centre de l'échantillon sont moins influencés par la surface que ceux proches d'elle.

5.2.3. Précipités non réversibles (cristaux de concentration supérieure à $2,3 \cdot 10^{-4}$ de Mg)

Les expériences sur un échantillon dopé avec $6 \cdot 10^{-4}$ de Mg^{2+} nous ont montré que, même pendant une trempe très rapide dans l'azote liquide, il se produit une précipitation (figure III.7, courbe C). L'analyse numérique nous indique la présence de nombreuses dislocations, des précipités de petite taille (15 Å environ) et d'un facteur A à peu près deux fois plus grand que la valeur théorique calculée d'après la formule de KLEMENS (1955) (tableau III.5).

Nous avons vu que de très petits précipités se comportent comme des défauts ponctuels (figure III.11). Il est possible qu'au cours de la trempe des précipités de petite taille se soient formés et subsistent à la température ambiante, bien qu'ils ne soient pas stables aux températures plus élevées.

Ces petits amas ont une section efficace par dipôle précipité plus grande que celle de la lacune libre. En supposant des amas de 6 Å de diamètre et avec la valeur expérimentale de $A = 72 \cdot 10^{-45}$, on obtient par la formule de Rayleigh (YING et TRUELL 1965)

$$\tau^{-1} = N v \frac{\pi}{144} g a^6 q^4$$

$0,9 \cdot 10^{18}$ amas par cm^3 , ce qui est compatible avec la concentration totale en magnésium ($1,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

Mais en fait les dipôles libres, les trimères et les petits précipités agissent comme des défauts ponctuels et il n'est pas possible de séparer les différentes contributions au terme A.

Tous les autres échantillons de la même concentration qui ont été soumis à la même trempe brutale ont cassé, ce qui prouve bien la présence de contraintes internes très importantes. L'analyse numérique précédente du seul échantillon ayant résisté montre bien qu'il contient un très grand nombre de dislocations et de joints de grains, le terme L_{exp} étant environ 7 fois plus faible que la valeur calculée.

Enfin, ces expériences prouvent que dans les échantillons fortement dopés le processus de précipitation est sûrement très rapide. Un refroidissement à l'air libre de l'échantillon avec $8,4 \cdot 10^{-4}$ de Mg^{2+} (ce qui correspond à une vitesse de 100 deg/mn) est déjà trop lent pour empêcher la précipitation (figure III.7, courbe B) et il y a peu de différence avec un refroidissement à une vitesse de 1 deg/mn (figure III.7, courbe A). Dans les deux cas, les petits amas ou les défauts ponctuels disparaissent en faveur de grands précipités de taille variable et, comme dans le cas de l'échantillon avec $2,3 \cdot 10^{-4}$ de Mg^{2+} , nous n'avons pas effectué le calcul de cette courbe.

L'analyse numérique des résultats obtenus sur l'échantillon le plus concentré en magnésium ($c_{\text{at}} = 2,3 \cdot 10^{-3}$) que nous avons étudié peut être effectuée (tableau III.5, figure III.15) dans les deux cas (refroidi lentement ou à l'air libre),

TABLEAU III, 3 b - LiF : Mg (Cat - $2,3 \cdot 10^{-4}$), phase MgF_2

Coefficients déduits de l'analyse numérique des courbes K(T)

Traitement thermique	L_{exp} [m]	D_{exo} [-]	$A_{exp} \cdot 10^{45}$ [sec ³]	N [cm ⁻³]	R [-]	a [Å]	C_{psec} [cm ⁻³]	CP/Co	σ Ecart Type
(1) + recuit 1 heure à 230°C (8) refroidi à l'air libre	0,50	$2,2 \cdot 10^{-6}$	12,9	$2,1 \cdot 10^{15}$	2,5	28	$1,02 \cdot 10^{18}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	0,041
(1) + recuit 1 heure à 230°C (9) trempé dans N ₂ liquide	0,55	$3,5 \cdot 10^{-6}$	13,6	$0,86 \cdot 10^{15}$	2,5	30	$0,74 \cdot 10^{18}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	0,050
(1) + recuit 12 heures (10) à 230°C, trempé dans N ₂ liquide	0,62	$3,6 \cdot 10^{-6}$	12,9	$1,3 \cdot 10^{15}$	2,5	30	$1,12 \cdot 10^{18}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	0,050
(1) + recuit 1 heure (11) à 290°C trempé dans N ₂ liquide	0,48	$2,7 \cdot 10^{-5}$	19,7	-	-	-	-	-	0,035

TABLEAU III, 5 - LiF : Mg F₂ (précipités non réversibles)

Coefficients déduits de l'analyse numérique des courbes K (T)

Concentration atomique	Traitement thermique	L_{exp} [cm ⁺¹]	L_{cal} [cm ⁺¹]	D_{exp} [-]	$A_{exp} \cdot 10^{45}$ [sec ³]	$A \cdot 10^{45}$ [sec ³]	N [cm ⁻³]	R []	a [Å]	$C_{p\prec}$ [cm ⁻³]	C_p/Co	σ
$8 \cdot 10^{-4}$	Recuit à 450°C trempé dans N ₂ liquide	0,078	0,28	$2,1 \cdot 10^{-6}$	72,0	$1,1+39,3$	$2,1 \cdot 10^{16}$	2,1	15	$9 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{-2}$	0,038
$2,3 \cdot 10^{-3}$	Recuit à 700°C refroidi lentement	0,071	0,33	$3,3 \cdot 10^{-5}$	7,9	112						0,059
$2,3 \cdot 10^{-3}$	Recuit à 700°C refroidi à l'air libre	0,053	0,33	$4,2 \cdot 10^{-5}$	16,6	112						0,054

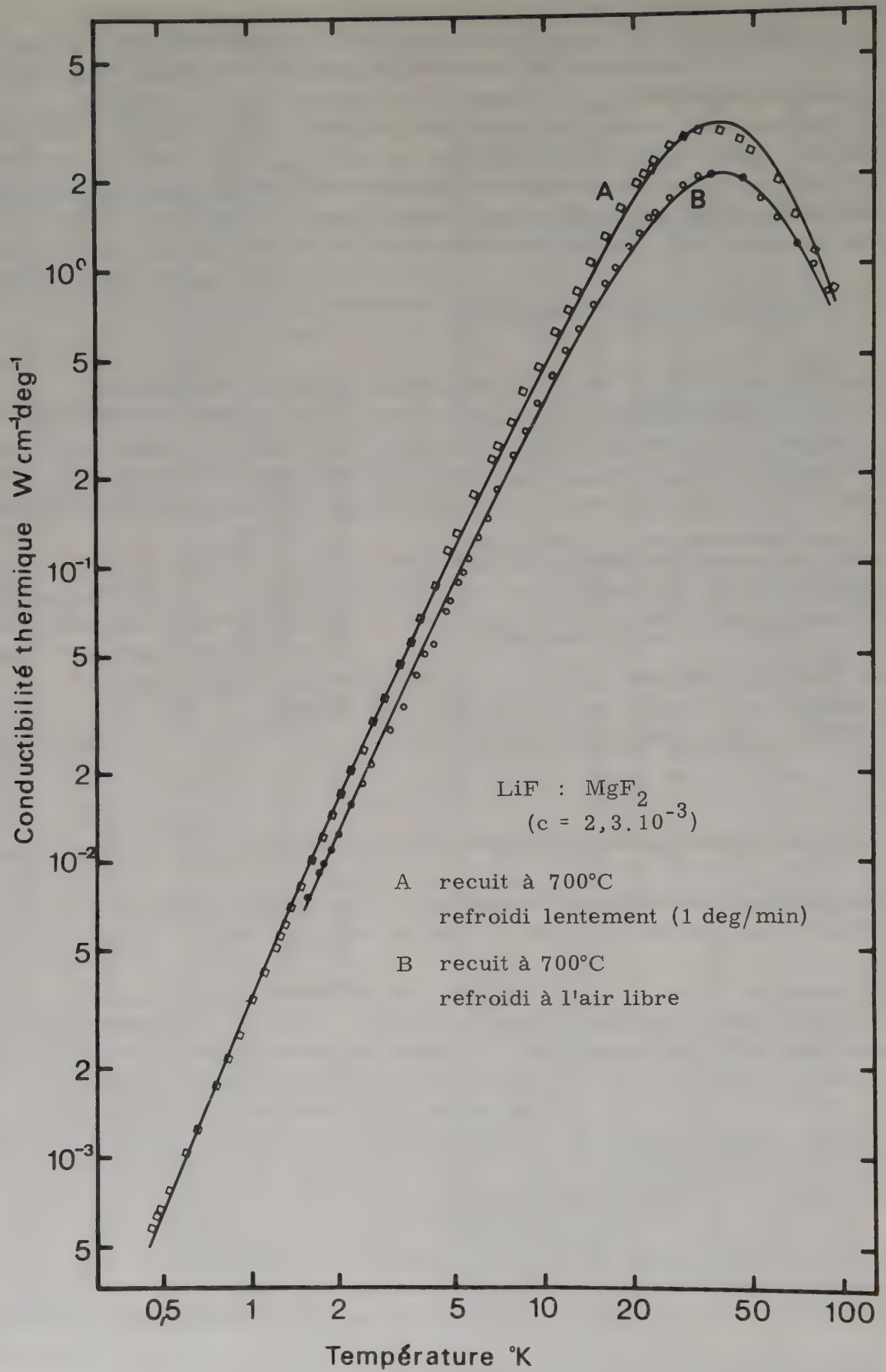


Figure III. 15

- avec un terme important en ω , indiquant une grande densité des dislocations ($N_D \approx 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) ;
- avec un petit terme en ω^4 , ce qui montre que la plus grande partie du magnésium est précipitée ;
- avec un libre parcours moyen constant L_{exp} relativement petit, caractéristique de précipités de grande taille ou de joints de grains.

LILLEY et NEWKIRK (1967) n'ont observé par diffraction aux rayons X que la phase métastable dans un échantillon de même concentration, et ayant subi le même traitement que le nôtre. A l'aide d'un microscope électronique, ils ont pu déterminer la taille moyenne et la forme de ces précipités : des aiguilles d'une longueur de 3000 Å et d'une largeur de 500 Å.

Si l'on calcule avec ces valeurs le libre parcours moyen L_{prec} dû aux précipités, à l'aide de

$$\frac{v}{L_{\text{prec}}} = \sigma_{\text{prec}} \cdot N = \sigma_{\text{prec}} \frac{c_{\text{at}} V_o (\text{phase méta.})}{V_o (\text{LiF})} \frac{1}{V_{\text{prec}}}$$

où $V_o (\text{LiF})$ est la cellule élémentaire de LiF ($16.10^{-24} \text{ cm}^{-3}$)

$V_o (\text{phase méta})$ est la cellule élémentaire de la phase métastable ($128.10^{-24} \text{ cm}^{-3}$)

V_{prec} est le volume d'un précipité

σ_{prec} est la section efficace du précipité ($\approx V_{\text{prec}}^{2/3}$)

On obtient une valeur $L_{\text{prec}} = 0,43.10^{-3} \text{ cm}$, qui est à peu près 200 fois plus petite que $L_{\text{exp}} = 71.10^{-3} \text{ cm}$. Il semble donc que les précipités permettent une certaine transmission des phonons.

La cause principale de la diffusion des phonons dans ce cristal, fortement dopé serait alors due au champ de contrainte des dislocations qui entourent les précipités pour les adapter à la matrice de LiF.

En effet, la distance des atomes dans LiF ($a_{\text{LiF}} = 4,02 \text{ Å}$) et celle de la phase métastable ($a_{\text{LiF.MgF}_2} = 8,20 \text{ Å}$) ne sont pas exactement égales. Cette faible incohérence peut être équilibrée par des tensions élastiques dans le cas de petits précipités. Si l'interface entre la matrice et le précipité devient grande, l'énergie élastique peut être réduite par l'introduction des dislocations.

6 - CONCLUSION

L'analyse quantitative des mesures de conduction thermique effectuées dans un large domaine de température nous a permis d'étudier l'état de l'impureté Mg^{2+} dans LiF en fonction de la concentration et des traitements thermiques.

1) Dans le cas de faibles concentrations, les dipôles (Mg^{2+} - lacunes cationiques) agglomérés en trimères agissent comme des défauts ponctuels. La formule de KLEMENS est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

2) Un mode résonnant de la lacune quasi-libre n'a pu être détecté, parce que dans LiF, quel que soit le traitement thermique, le magnésium est toujours en position de premier voisin de la lacune.

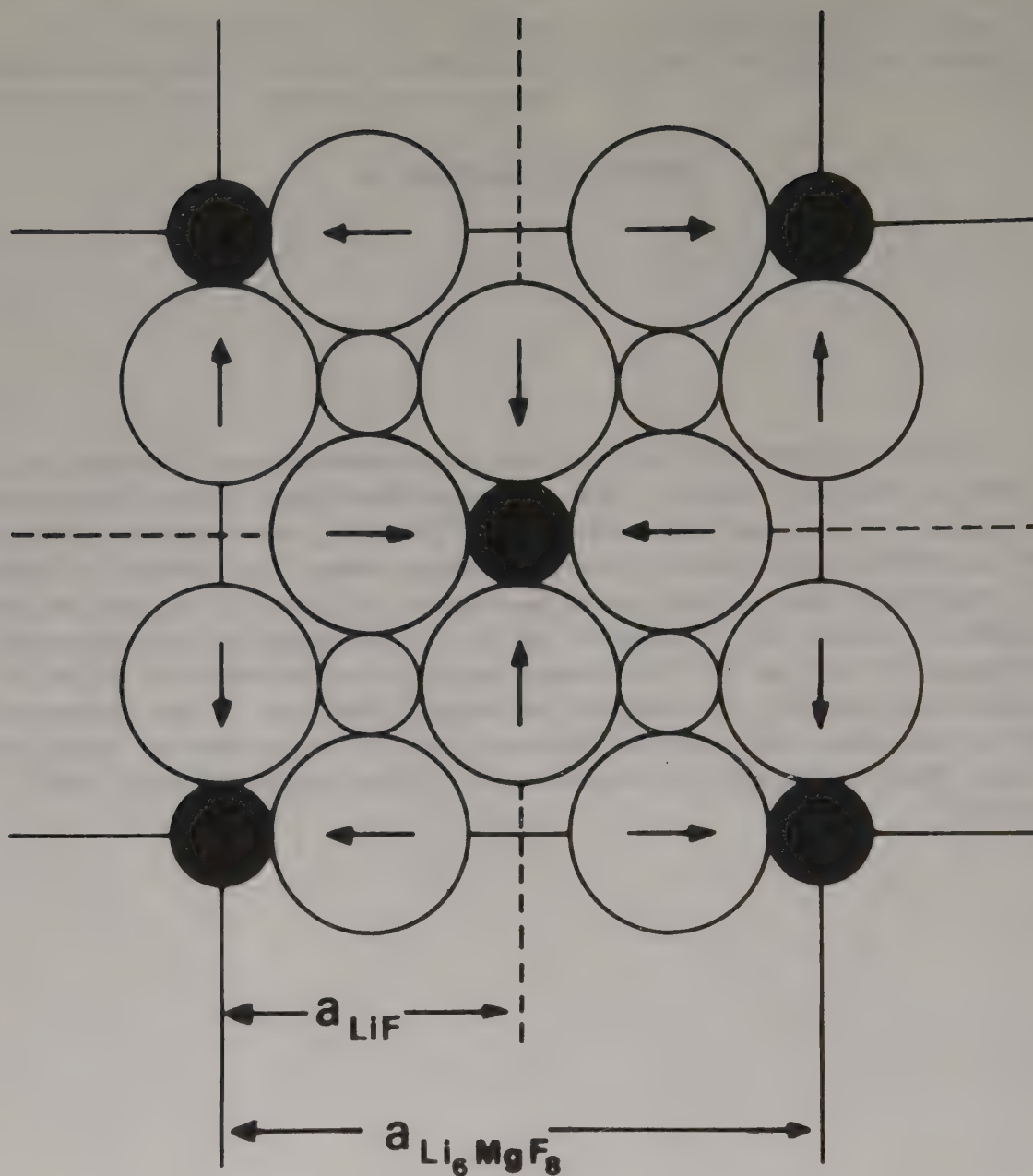
3) Dans l'échantillon contenant $2,3.10^{-4} \text{ Mg}$, le processus de précipitation réversible, soit de la phase métastable Li_6MgF_8 , soit de la phase MgF_2 à partir d'une solution solide a été étudié. La dimension des précipités est déterminée par la température du recuit et

non par sa durée. La quantité de Mg précipitée est toujours très faible.

4) La conduction thermique est peu sensible dans le cas des cristaux fortement dopés aux différences de concentration en magnésium ; ceci est dû à l'influence prépondérante des dislocations créées par la présence des précipités.

ANNEXE DU CHAPITRE III

LILLEY et NEWKIRK (1967) ont étudié la précipitation dans les cristaux de $\text{LiF} : \text{MgF}_2$ à l'aide des rayons X et d'un microscope électronique. Ils ont mis en évidence outre une phase de MgF_2 , une phase métastable de ${}^6\text{LiF} \cdot \text{MgF}_2$, dont l'existence a déjà été supposée par PETIAU (1966) (figure III.16). Cette phase cubique a une constante de réseau ($8,20 \text{ \AA}$) sensiblement deux fois plus grande que celle de LiF ($4,02 \text{ \AA}$). Ses axes des cubes sont parallèles à ceux de LiF . A première vue, la structure paraît être un arrangement ordonné des ions de Li^+ , de Mg^{2+} , des lacunes cationiques et des ions de F^- qui ont le même réseau que dans LiF . Pour expliquer les intensités observées, il était nécessaire de supposer que les anions soient déplacés faiblement vers Mg^{2+} et que deux sur quatre ions de Mg^{2+} soient répartis au hasard sur des sites de Li^+ et deux ions de Li^+ sur le même réseau de Mg^{2+} .



Structure de la phase métastable
d'après Mme PETIAU

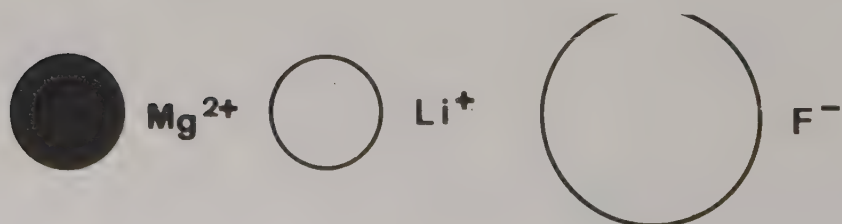


Figure III.16

CHAPITRE IV

ETUDE DES CRISTAUX DE LiF PUR

1 - EFFETS DE L'IRRADIATION PAR DES RAYONS γ SUR DES CRISTAUX DE LiF

1.1 - Rappels bibliographiques

La conductibilité thermique $K(T)$ des halogénures alcalins est très sensible aux effets d'irradiation : ainsi une irradiation aux rayons γ (source ^{60}Co , dose $4,1 \cdot 10^8$ rad, température ambiante) diminue la valeur de $K(T)$ de LiF par un facteur 100 vers 12°K (figure IV.2). Les études de conduction thermique sur les halogénures alcalins irradiés sont relativement peu nombreuses par rapport à celles concernant les centres colorés créés par irradiation.

A.F. COHEN (1957) a étudié pour la première fois qualitativement la conduction thermique de LiF irradié aux neutrons et aux rayons γ . Il a attribué la diminution de $K(T)$ au-dessous du maximum à la formation d'amas de lithium interstitiel pendant l'irradiation. La présence d'amas était en accord avec des études par diffusion des rayons X aux petits angles (LAMBERT et GUINIER, 1957) et des résultats obtenus par des techniques micrographiques (JOHNSTON et GILMANN, 1957) sur des monocristaux purs fortement irradiés aux neutrons (dose $> 5 \cdot 10^{16}$ n/cm²). Mais il est difficile d'imaginer la création des interstitiels de lithium par irradiation aux rayons γ .

POHL (1960) a repris les travaux de COHEN sur des échantillons de LiF irradiés à l'ambiante aux rayons X et aux rayons γ . Il a démontré que la diminution de $K(T)$ ne peut être attribuée aux amas de lithium métallique, qui sont en effet détectés facilement par absorption optique ; or, aucune bande d'absorption autre que celles des centres F et M n'a pu être observée. POHL a essayé d'analyser ces résultats à l'aide du modèle de Callaway en supposant que les centres F agissent comme des défauts ponctuels. Mais il n'a pas obtenu un accord satisfaisant.

WALKER (1963) a continué l'étude de POHL en étendant les mesures de $K(T)$ sur d'autres halogénures alcalins, dans lesquels il a créé des centres F, soit par coloration additive, soit par irradiation aux rayons X ou γ . Il a expliqué la forte diminution de $K(T)$ au maximum par la présence de défauts ponctuels. Dans des cas particuliers (des échantillons colorés additivement et trempés ou des échantillons faiblement irradiés), il a observé une absorption résonnante des phonons qu'il a attribuée à un mode quasi-localisé du centre F. Il semble que la présence des impuretés empêche l'apparition de cette absorption résonnante.

GEBHARDT (1962, 1964) a étudié par des mesures simultanées de conduction thermique et d'absorption optique des échantillons de KBr et de KCl irradiés aux rayons X à 4,2°K ; il a démontré que l'augmentation de la résistivité thermique est due, non aux lacunes des centres F, mais aux interstitiels anioniques. La formation de ces interstitiels est, d'après GEBHARDT, une propriété intrinsèque des cristaux purs.

Récemment, SONDERS et SILBEY (1967) ont proposé un modèle suivant lequel des amas d'interstitiels anioniques (halogénures) seraient produits par des irradiations aux rayons γ . La taille maximale de ces amas dépendrait de la température et de la durée d'irradiation. Ce modèle est basé sur des mesures de limite élastique et d'absorption optique dans l'ultraviolet sur KCl.

Effectivement, des mesures de conduction thermique entre 4,2 et 0,3°K sur KCl irradié aux rayons γ (SONDERS et WALTON 1967, WEINSTOCK 1968) confirment cette hypothèse. Ces auteurs ont estimé la taille moyenne des amas à 70 Å dans l'échantillon irradié à l'ambiante ; et dans le cas de l'irradiation à basses températures, la taille moyenne serait plus faible. Ces résultats suggèrent que le centre complémentaire du centre F n'existe pas sous forme de défaut ponctuel, l'agglomération des interstitiels se produisant même aux basses températures.

Le mécanisme de formation de défaut d'irradiation aux rayons X ou γ dans les halogénures alcalins généralement admis est celui de VARLEY (1954). Il explique la formation des lacunes d'ion négatif par une double ionisation de l'ion suivie d'une éjection en position interstitielle. Ce mécanisme ne permet pas de concevoir la création de lacunes d'ion positif, et les centres colorés observés (F, M, R) sont formés à partir de lacunes d'ions négatifs.

Plusieurs raisons nous ont conduits à reprendre les mesures de conduction thermique sur LiF après une irradiation aux rayons γ :

a) L'amélioration de la pureté des cristaux dans les dernières années devrait nous permettre d'étudier des effets intrinsèques de l'irradiation. En effet, en comparant nos résultats sur des cristaux de LiF dopé au magnésium avec ceux de COHEN et POHL, on peut déduire que l'échantillon de LiF vierge de COHEN contient 0,01 pour cent atomique de magnésium et celui de POHL 0,005 %. Dans nos échantillons, le niveau des impuretés résiduelles correspond à une concentration de Mg inférieure à 0,001 %.

b) La détermination des temps de relaxation pour les processus à trois phonons par BERMAN et BROCKS (1965) nous permet d'analyser avec une meilleure précision nos résultats expérimentaux.

c) Nous avons prévu d'étudier à l'aide des mesures de conduction thermique le défaut lié au centre coloré E (FARGE, LAMBERT, LETELLIER et GUINIER, 1965) responsable d'une bande d'absorption à 5000 Å et qui semble être un défaut complexe dû au déplacement des ions halogènes du réseau.

1.2. Résultats expérimentaux

Nous avons effectué toutes les irradiations aux rayons γ (^{60}Co) dont la grande profondeur de pénétration permet d'obtenir une répartition homogène de défauts.

1.2.1. Échantillons de LiF dopé au Mg^{2+}

Pour cliver les échantillons aux dimensions convenables pour les mesures, il est nécessaire de les irradier, car à l'état vierge, ils sont trop mous. Nous avons ainsi mesuré $K(T)$ des cristaux dopés au Mg^{2+} avant le recuit (figure IV.1). Il semble qu'une faible quantité d'impuretés suffise pour obtenir un grand effet de l'irradiation sur la conductibilité thermique. Peut-être est-ce dû à un agrégat de défauts autour de chaque impureté. L'absence d'anomalie sur les courbes suggère la formation d'amas de toutes tailles. Il est intéressant de noter que la courbe obtenue avec le cristal à $7,4 \cdot 10^{-5}$ ressemble beaucoup

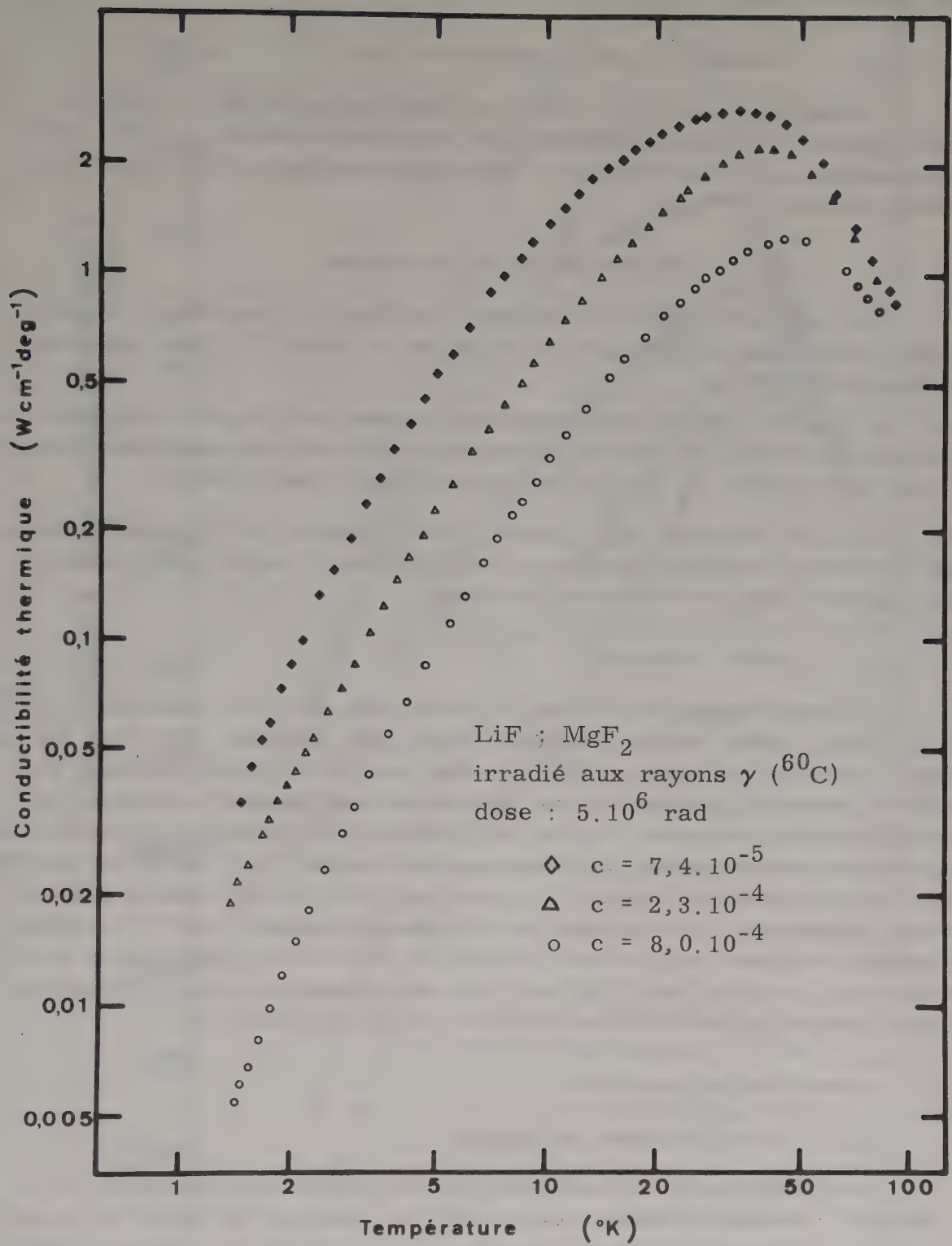


Figure IV.1

à celle mesurée par POHL (1960) sur un échantillon dit "pur" irradié à une dose comparable.

I.2.2. Echantillon de LiF pur (HARSHAW, 1964)

L'échantillon de LiF pur provient d'un lingot fabriqué en 1964 par "Harshaw Chemical Company". Il contient relativement peu d'impuretés cationiques ($< 10^{-5}$), mais nous ne connaissons pas la concentration des impuretés électronégatives (O_2^- ou OH^-) éventuellement présentes.

I.2.2.1. Effet des irradiations successives

Les courbes de conduction thermique en fonction de la température, mesurées après des irradiations successives, ont été tracées sur la figure IV.2. Nous remarquons deux phénomènes importants :

a) Les courbes après de fortes irradiations présentent une importante dépression aux très basses températures. En tenant compte de nos résultats sur des échantillons dopés au Mg^{2+} ; nous avons attribué cet effet à la formation de grands amas de défauts.

b) Une grande diminution de $K(T)$ entre 10 et 20°K dans le cas de faibles irradiations indique une diffusion résonnante des phonons. Cette dépression, quoique moins visible, est présente également dans le cas de fortes irradiations.

I.2.2.2. Centre E

La bande d'absorption du centre E apparaît après une forte irradiation ($4,1 \cdot 10^5$ rad) suivie d'un recuit à 260°C (FARGE, LAMBERT, LETELLIER, GUINIER, 1965). Dans les mêmes conditions, on observe une dépression très accentuée entre 10 et 20°K sur la courbe $K(T)$, (figure IV.3, courbe B). (Les courbes sont des résultats expérimentaux, nous avons pour des raisons de clarté omis de tracer les points expérimentaux, étant donné que les courbes sont très proches les unes des autres). La comparaison des courbes A et B montre que cet effet est dû au même processus de diffusion de phonons que nous avons déjà observé après les irradiations successives. Il est augmenté par le traitement thermique à 260°C, tandis que l'effet agissant aux basses températures a diminué. Si on réirradie après ce recuit à 260°C l'échantillon avec une faible dose ($7 \cdot 10^6$ rad) la bande d'absorption du centre E disparaît, mais nous observons toujours la dépression sur la courbe $K(T)$ courbe C.

1.3. Essais d'analyse quantitative

1.3.1. Formes des temps de relaxation

Nous avons essayé de dépouiller les résultats expérimentaux précédents de la façon suivante : nous avons conservé les termes phonon-phonon et fait varier les paramètres L , D et A (Cf. l'expression de temps de relaxation τ^{-1} décrite dans le chapitre II, page 30); de plus, nous avons introduit un terme supplémentaire, pour rendre compte d'une absorption résonnante des phonons

- soit du type "classique" (transitions entre deux états induits par des phonons d'énergie égale à la séparation des niveaux $\hbar\omega$), qui peut être décrite par un temps de relaxation de la forme suivante :

$$\tau_{\text{Res}}^{-1} = \frac{S \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2}$$

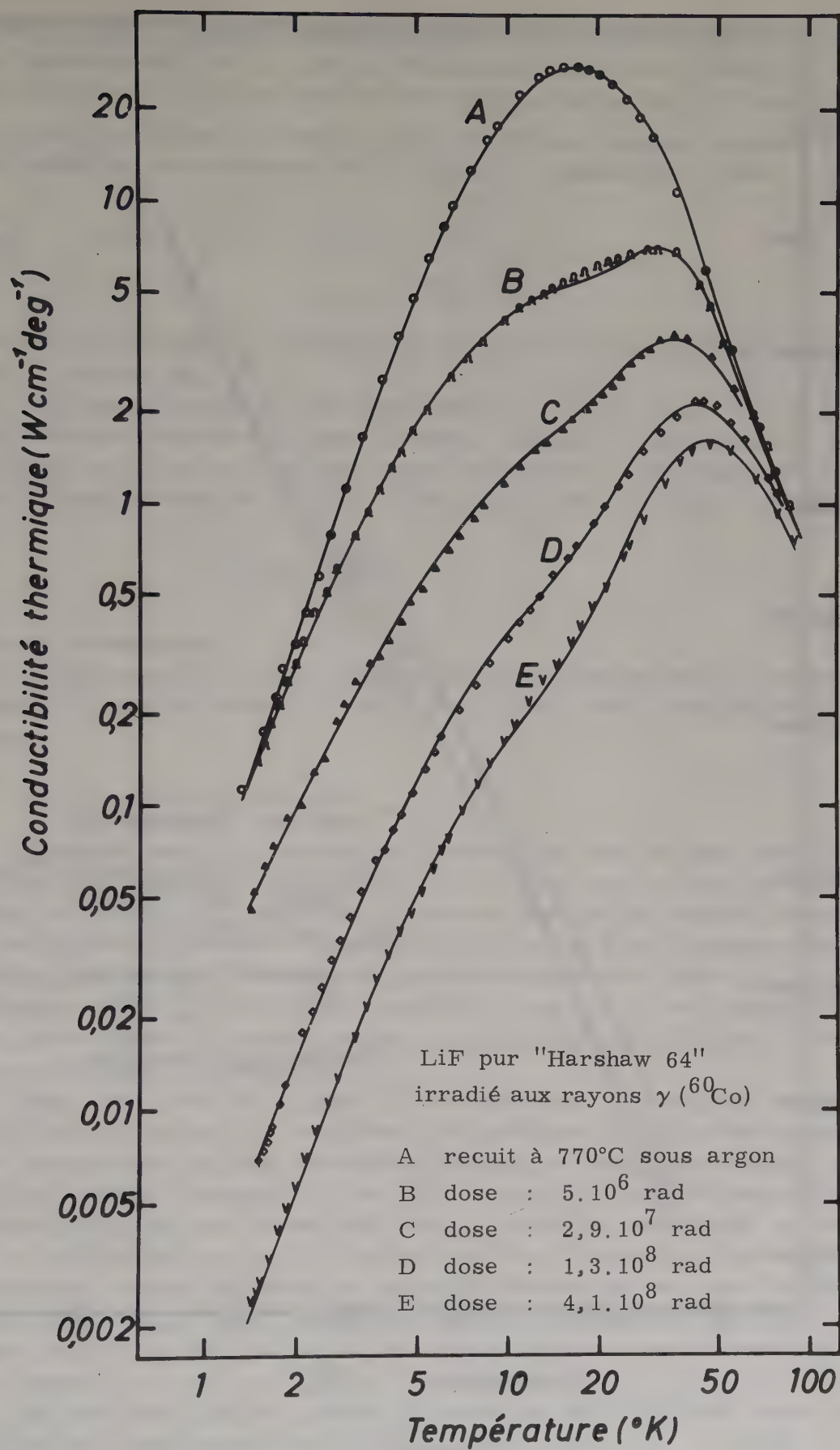


Figure IV.2

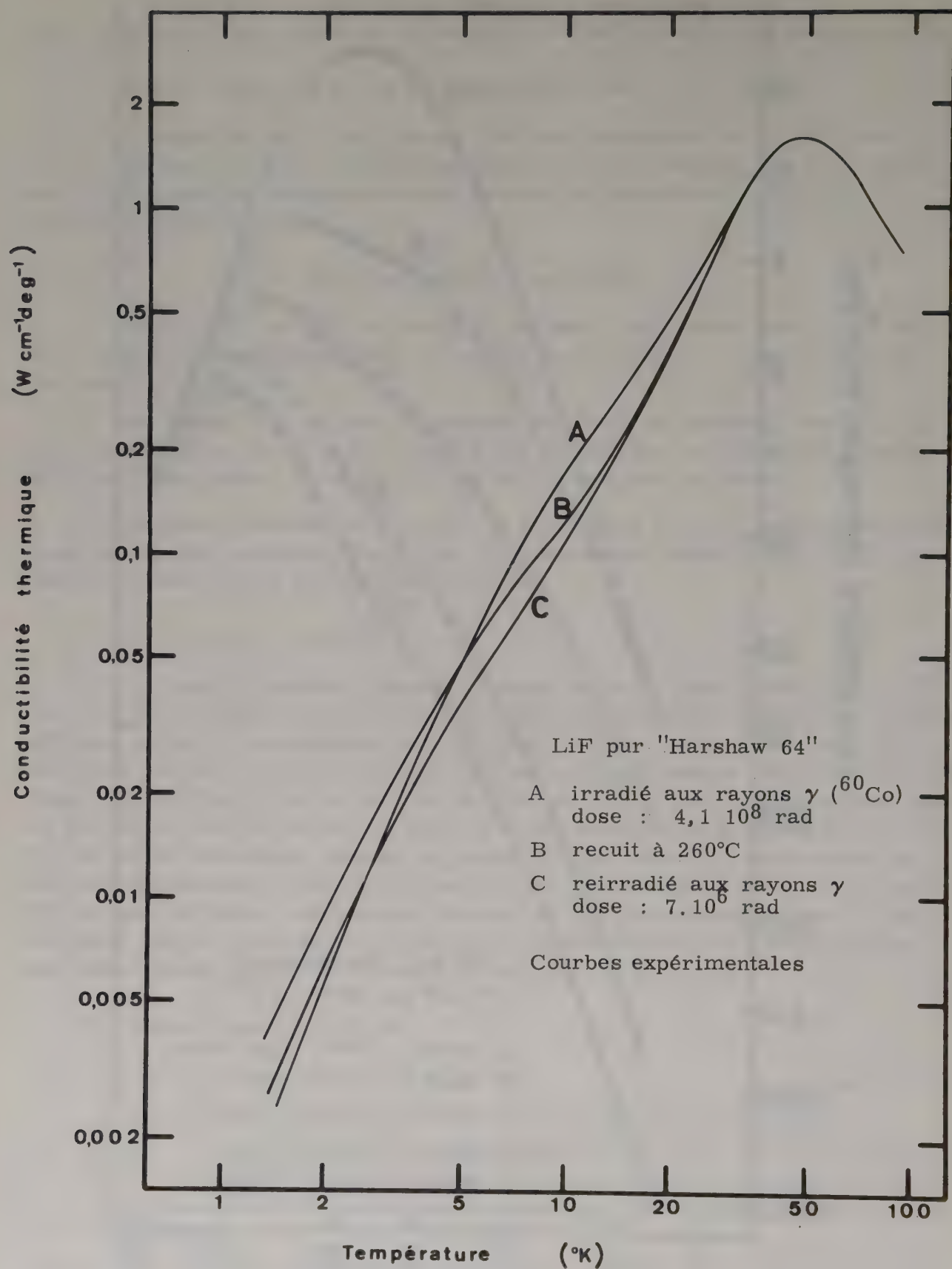


Figure IV.3

déjà utilisée par POHL et ses collaborateurs (1962, 1966 et 1967) pour décrire l'influence des modes quasi-localisés dus à la présence d'impuretés moléculaires comme No_2^- ou CN^- dans KCl. Actuellement, il n'existe pas une base théorique certaine de cette forme de τ_{Res}^{-1} .

- soit du type "géométrique" (la longueur d'onde des phonons dominants est égale à la dimension linéaire du défaut diffusant) avec un temps de relaxation de la forme :

$$\begin{aligned}\tau_{\text{prec}}^{-1} &= N v \frac{\pi}{144} g a^6 q^4 & \text{si } qa < \left(\frac{36}{g}\right)^{1/4} \\ &= N v \frac{\pi}{4} a^2 & \text{si } qa > \left(\frac{36}{g}\right)^{1/4}\end{aligned}$$

avec laquelle nous avons décrit la diffusion des phonons sur des précipités dans les échantillons de LiF dopés au Mg.

Les paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau IV.1, pour le modèle "résonance" et dans le tableau IV.2, pour le modèle "précipités". Sur la figure IV.2, nous avons tracé les courbes calculées avec le modèle "résonance". Sur les figures IV.4 et IV.5, nous avons comparé les résultats obtenus avec les deux modèles en traçant les écarts relatifs

$$\frac{K_{\text{cal}} - K_{\text{mes}}}{K_{\text{mes}}}$$

en fonction de la température.

Malgré le nombre réduit de nos mesures et le manque de mesures complémentaires (détermination du nombre de centres F), nous pouvons tirer de cette analyse quelques conclusions intéressantes.

1.3.2. Absorption résonnante

L'analyse avec τ_{prec}^{-1} (supposant la formation des amas de petite taille) a été effectuée pour les courbes B et E de la figure IV.2. L'accord pour la courbe B est comparable à celui obtenu avec τ_{Res}^{-1} (figure IV.4), et moins bien pour la courbe E. Nous ne pouvons pas éliminer complètement l'hypothèse de la formation d'amas, physiquement tout à fait plausible. Cependant, vu le nombre des paramètres ajustables (3 pour τ_{prec}^{-1} et 2 pour τ_{Res}^{-1}) l'analyse avec τ_{Res}^{-1} semble plus convaincante, d'autant plus que l'ajustement des courbes a pu être effectué en gardant constant $\omega_0 = 9,2 \cdot 10^{12} \text{ (sec}^{-1}) \cong 49 \text{ cm}^{-1}$, et en faisant varier seulement le coefficient S.

Nous avons porté sur la figure IV.6 la courbe log S en fonction de log (dose d'irradiation) qui est une droite ; nous avons tracé également log C_F (concentration des centres F) en fonction de log (dose d'irradiation) d'après les mesures de CAGNON (1966) sur un échantillon de même provenance (en effet, nous n'avons pas effectué de mesures de C_F sur notre échantillon, car nous n'avons pas trouvé à Grenoble un spectromètre qui nous permette de mesurer avec une précision suffisante la bande d'absorption située vers $2400 \text{ \AA}$; une détermination unique de la densité des centres F, effectuée par le groupe de Mme LAMBERT, Orsay : $C_F = 8 \cdot 10^{17} \text{ (cm}^3)$ pour une dose d'irradiation de $5 \cdot 10^6 \text{ rad}$, est en accord avec les résultats de CAGNON). Il semble donc que S soit proportionnel à la concentration de centres F.

Un mode quasi-localisé du centre F proposé par WALKER (1963) ne peut cependant pas expliquer l'effet observé après le recuit à 260°C (figure IV.3, courbe B), or ce recuit entraîne une diminution de C_F et nous observons une augmentation de S par rapport à l'irradiation à $4,1 \cdot 10^8 \text{ rad}$ (tableau IV.1).

On peut dire seulement que le mécanisme de formation du défaut responsable de

TABLEAU IV, 1

LiF pur "Harshaw 64" irradié au ^{60}Co

Modèle "résonance"

Dose totale d'irradiation (rad)	L_{exp} (cm)	D (-)	$A \cdot 10^{45}$ (sec^3)	ω_0 (sec^{-1})	S (sec^{-3})	σ Ecart type
A 0	0,38	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,6	-	-	0,03
B $5 \cdot 10^6$	0,41	$2,3 \cdot 10^{-7}$	2,9	$9,2 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{33}$	0,035
C $2,7 \cdot 10^7$	0,41	$3,8 \cdot 10^{-6}$	5,8	$9,2 \cdot 10^{12}$	$8,5 \cdot 10^{33}$	0,042
D $1,3 \cdot 10^8$	0,016	$7,6 \cdot 10^{-6}$	8,9	$9,2 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^{34}$	0,057
E $4,1 \cdot 10^8$	0,053	$9,2 \cdot 10^{-6}$	9,6	$9,2 \cdot 10^{12}$	$4,6 \cdot 10^{34}$	0,057
$4,1 \cdot 10^8$ + recuit à 260° 2 heures	0,012	$1,15 \cdot 10^{-5}$	6,8	$9,2 \cdot 10^{12}$	$1,0 \cdot 10^{35}$	0,074

TABLEAU IV, 2

LiF pur "Harshaw 64" irradié au ^{60}Co

Modèle "précipité"

Dose totale d'irradiation (rad)	L_{exp} (cm)	D (-)	$A_{\text{exp}} \cdot 10^{45}$ (sec^3)	N (cm^{-3})	a ($\text{\AA}$)	g (-)	σ Ecart type
B $5 \cdot 10^6$	0,41	$2,3 \cdot 10^{-7}$	2,9	$8,1 \cdot 10^{15}$	12	36	0,030
E $4,1 \cdot 10^8$	0,012	$1,15 \cdot 10^5$	9,6	$2,3 \cdot 10^{17}$	10	36	0,090

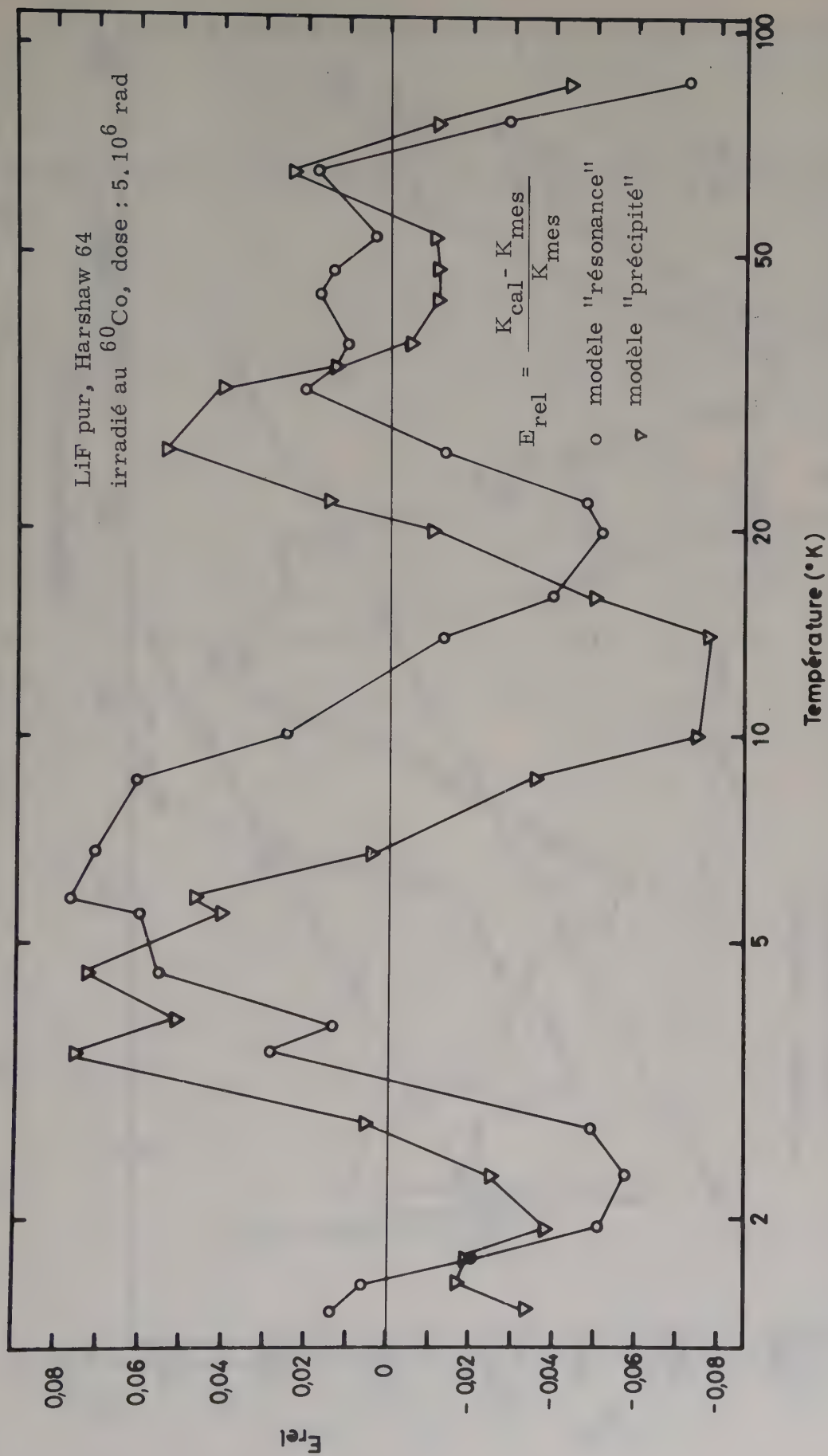


Figure IV.4

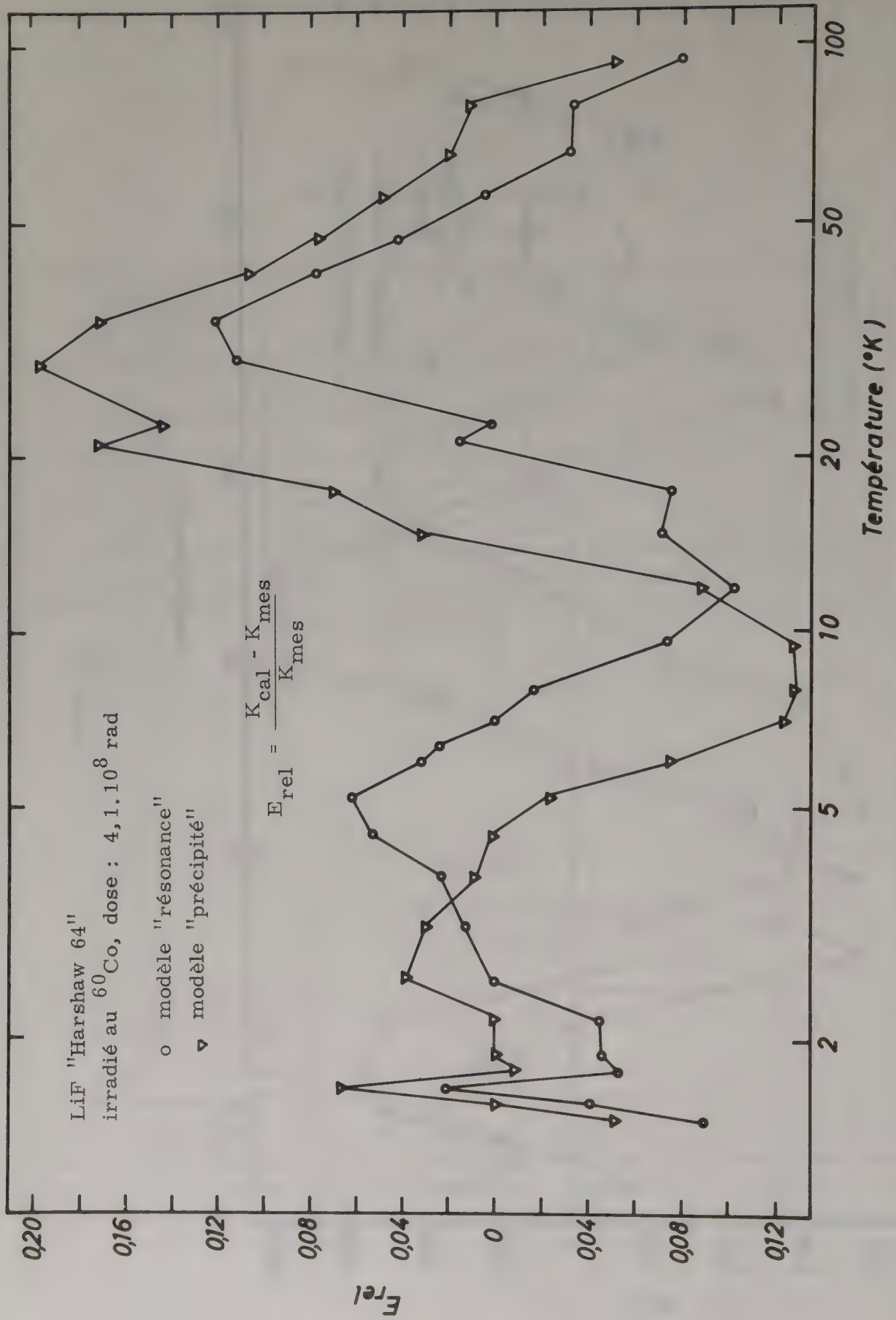


Figure IV. 5

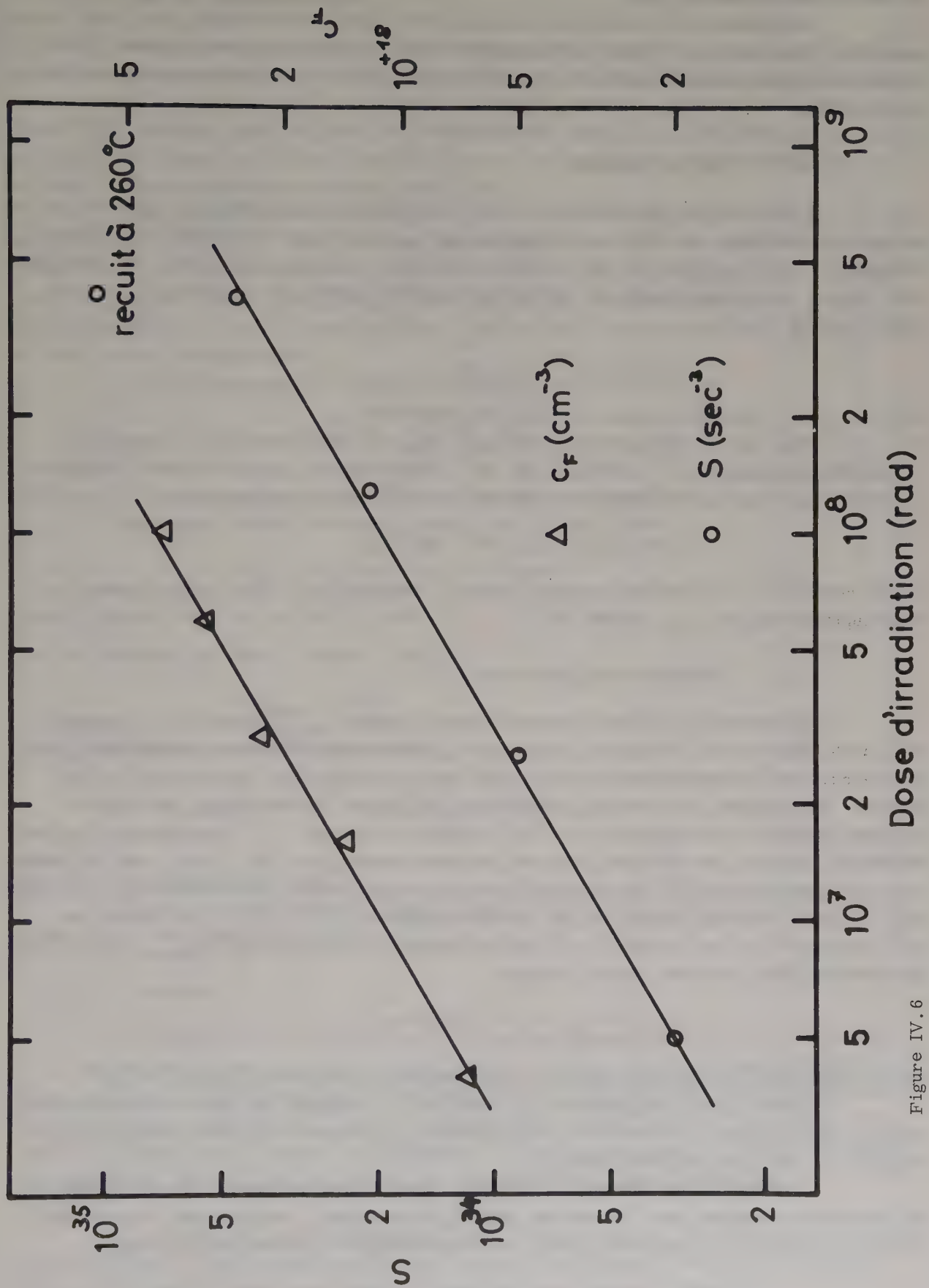


Figure IV.6

la "résonance" est étroitement lié à la création des centres F, c'est-à-dire à celles des lacunes et interstitiels de fluor.

Des mesures de conduction thermique sur d'autres échantillons, pour voir si cette absorption résonnante est un effet intrinsèque de LiF, accompagnées des mesures complémentaires (concentration du centre F, limite élastique) seront nécessaires pour éclaircir ce phénomène.

1.3.3. Défauts ponctuels

L'augmentation du coefficient A peut être attribuée aux centres F agissant en tant que défauts ponctuels. En effet, si on suppose qu'un centre F est équivalent à une lacune anionique, ce qui surestime un peu son influence, étant donné que le centre F est électriquement neutre, on obtient d'après le modèle de KLEMENS (1955) (Cf. chapitre III, page 37) pour le terme en ω^4

$$A \approx 1,21 \cdot 10^{-40} \cdot C_{at} (F)$$

avec $C_{at} (F)$: la concentration atomique des centres F.

Dans le cas d'irradiation à une dose de $5 \cdot 10^6$ rad (figure IV.2, courbe B), l'échantillon contient $8 \cdot 10^{17}$ centres F par cm^3 (mesuré par le groupe de Mme LAMBERT à ORSAY), soit une concentration atomique de $1,2 \cdot 10^{-5}$, et on en déduit :

$$A (\text{centre F}) \approx 1,4 \cdot 10^{-45} (\text{sec}^{+3}),$$

valeur comparable à celles des isotopes naturels. Effectivement, nous avons observé une telle augmentation de A_{exp} (tableau IV.1).

1.3.4. Formation des grands amas

La diminution du libre parcours moyen constant L_{exp} (tableau IV.1, courbes D et E de la figure IV.2) indique la présence de grands agrégats formés probablement par un regroupement d'interstitiels de fluor. Pour déterminer la taille de ces amas, il faut effectuer les mesures de conduction thermique à plus basses températures, de façon à atteindre la région dans laquelle $qa \approx 1$ (Cf. chapitre III, page). Actuellement, on peut seulement conclure, par analogie avec les résultats obtenus sur LiF : MgF_2 , que ces amas sont plus grands que $30 \text{ \AA}$. En supposant que dans chaque cellule élémentaire il y a la place pour un fluor interstitiel neutre et que la taille moyenne a est de $30 \text{ \AA}$, on obtient pour 10^{19} centres F par cm^3 (dose $4,1 \cdot 10^8$ rad) un nombre d'amas par cm^3 $N_{amas} = 6 \cdot 10^{15}$ et, par suite un libre parcours moyen constant

$$L = \frac{1}{N \frac{\pi}{4} a^2} \approx 0,002 \text{ cm}$$

Cette valeur n'est pas incompatible avec notre résultat expérimental (tableau IV.1).

D'autre part, l'augmentation du terme en ω , indiquant un grand nombre de dislocations, est conforme à l'observation des bandes de glissements (rangées de dislocations parallèles), faite par CAGNON (1966).

L'ensemble des résultats précédents, quoique préliminaires, montre l'intérêt de la conduction thermique pour l'étude des défauts d'irradiation ; bien entendu, cette étude devra être reprise et complétée par des mesures effectuées par d'autres techniques.

2 - EFFET D'UNE IMPURETE MOLECULAIRE

2.1. Résultats expérimentaux

Nous présentons ici des résultats préliminaires concernant une impureté résiduelle dans un cristal de LiF pur, fabriqué en 1964 par Harshaw Chemical Company. Cette impureté a été rendue "active" par un recuit accidentel effectué à 800°C à l'air libre. La courbe $K(T)$ mesurée après ce recuit est tracée dans la figure IV.7. On remarque une forte dépression au-dessous de 2°K que nous attribuons à une absorption résonnante des phonons. Le centre de cette anomalie est situé vers 0,7 °K.

Nous avons essayé de reproduire cet effet sur un échantillon de LiF pur de fabrication récente (HARSHAW, 1966), par des recuits sous différentes atmosphères. Les résultats obtenus après ces traitements sont portés sur la figure IV.8. Il semble que seul un recuit à une température (800°C) proche du point de fusion en présence des vapeurs d'eau puisse produire un effet similaire. D'après STOEBE, des ions OH^- sont introduits par diffusion dans le cristal par un tel traitement.

A l'aide d'un temps de relaxation phénoménologique de la forme

$$\tau_{\text{Rés}}^{-1} = \frac{A \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}$$

nous avons pu rendre compte de cette absorption résonnante des phonons.

Nous avons obtenu le meilleur accord (figure IV.9) pour

$$\omega_0 = (3,7 \pm 0,06) \cdot 10^{11} \text{ (sec}^{-1}\text{)}$$

$$\text{correspondant à } \hat{=} 2,0 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 2,80^\circ\text{K}$$

Nous remarquons que dans la limite $\omega \gg \omega_0$

$$\tau_{\text{Rés}}^{-1} \sim \omega^{-2}$$

Si $\tau_{\text{Rés}}^{-1}$ est encore prépondérant, on a

$$K(T) \simeq T^3 \int_0^{\Theta/T} \frac{x^4 e^x (e^x - 1)^{-2}}{x^{-2} \cdot T^{-2}} dx$$

donc $K(T)$ est proportionnel à T^5 .

Nous avons effectivement observé une variation de $K(T)$ de cette forme dans la région entre 1 et 2°K (figure IV.7).

2.2. Discussion

Le moment dipolaire électrique d'une impureté moléculaire (OH^- , CN^- ou NO_2^-) qui occupe un site cristallin dans un cristal ionique cubique, peut s'orienter suivant différentes directions qui sont en principe énergétiquement identiques. Mais cette dégénérescence peut être levée par effet tunnel à travers les barrières du potentiel. Pour le modèle le plus simple d'un dipôle orienté suivant les directions $\langle 100 \rangle$ dans un champ cristallin octaédrique (OH^- dans KCl, SHORE 1966) on prévoit une séparation du niveau fondamental de l'ordre de 1 cm^{-1} .

La dépression sur la courbe $K(T)$ peut être attribuée à une absorption résonnante des phonons due à des transitions entre ces niveaux très proches, suivie d'une émission ultérieure d'un phonon de la même énergie, mais dans une direction aléatoire.

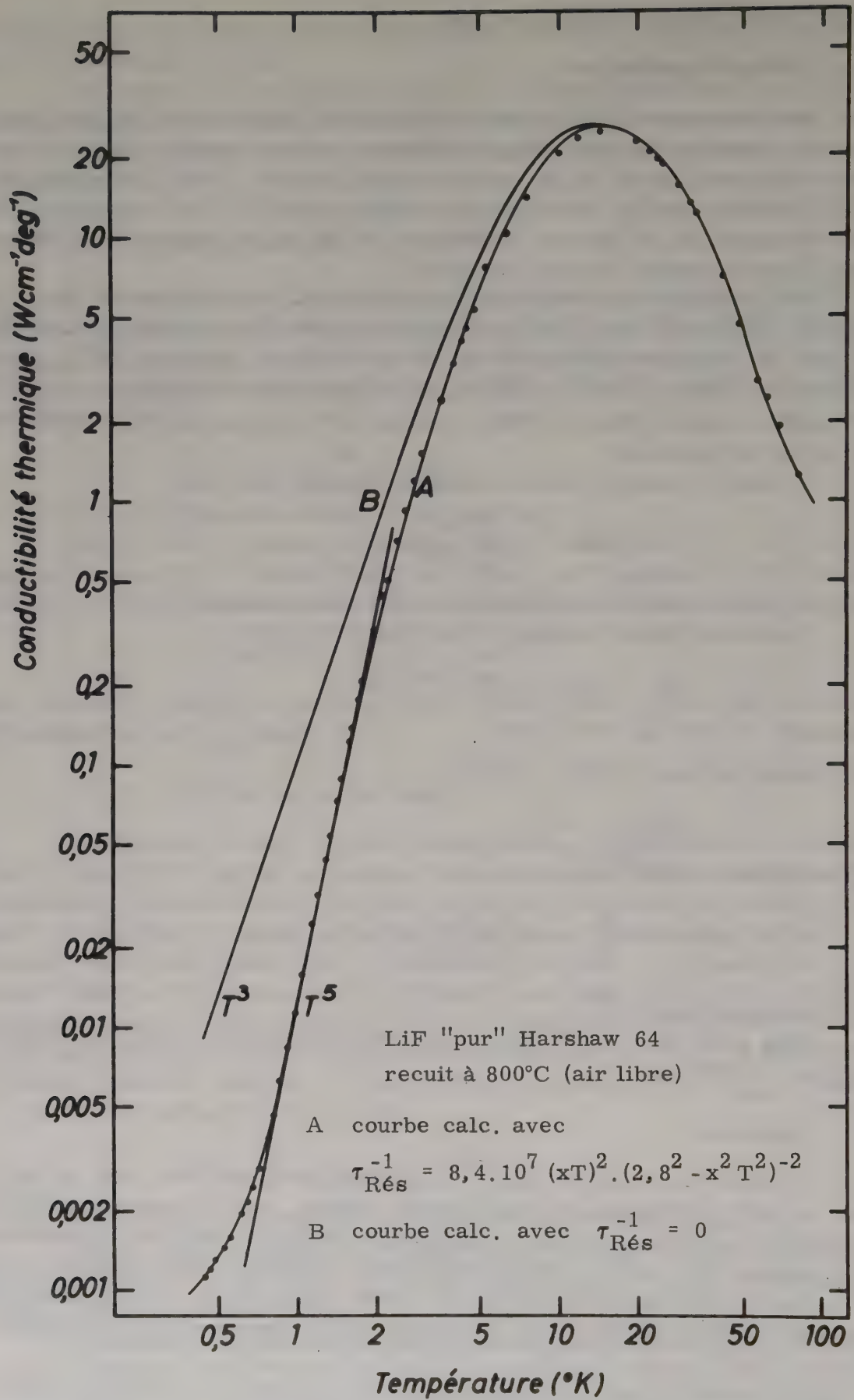


Figure IV.7

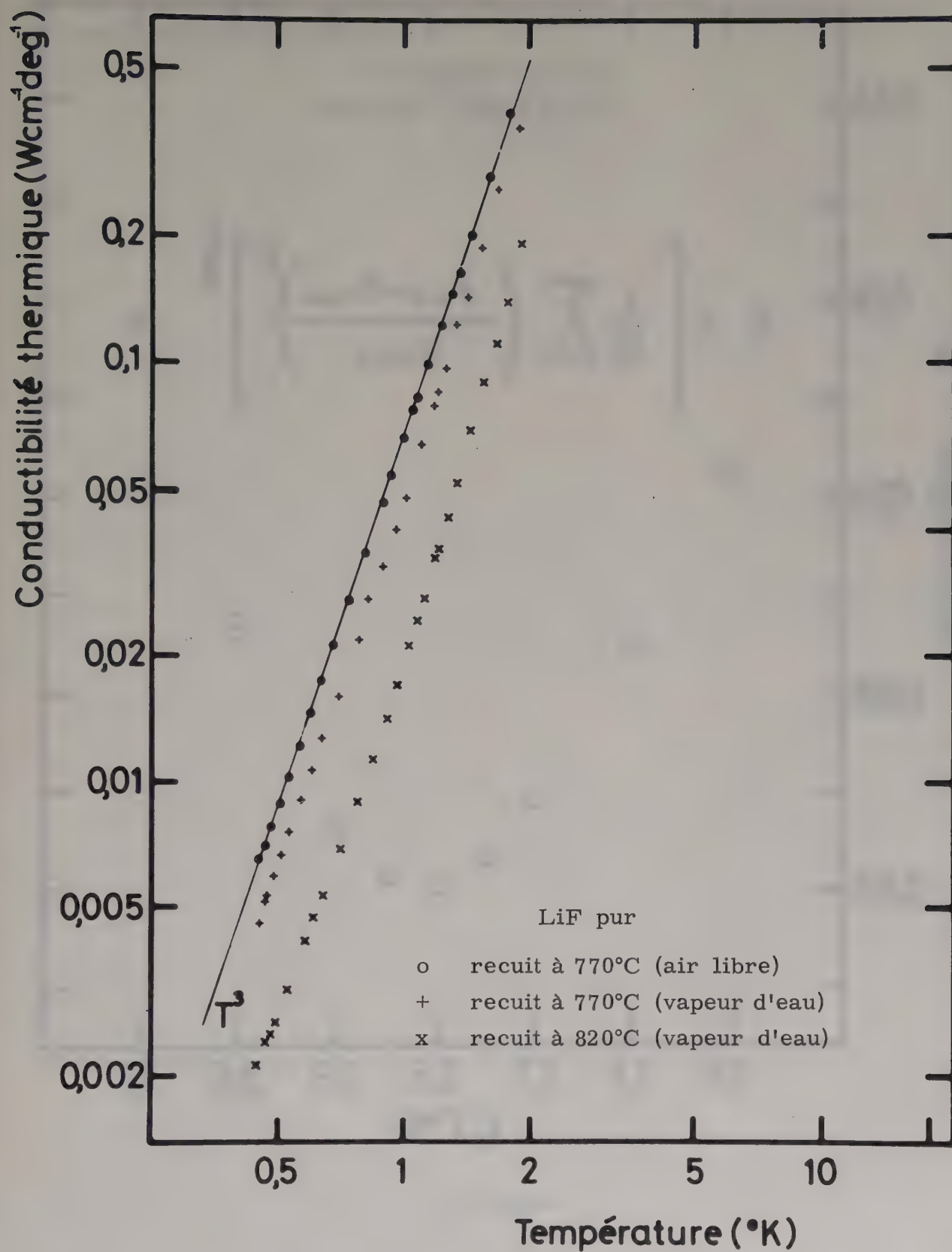


Figure IV.8

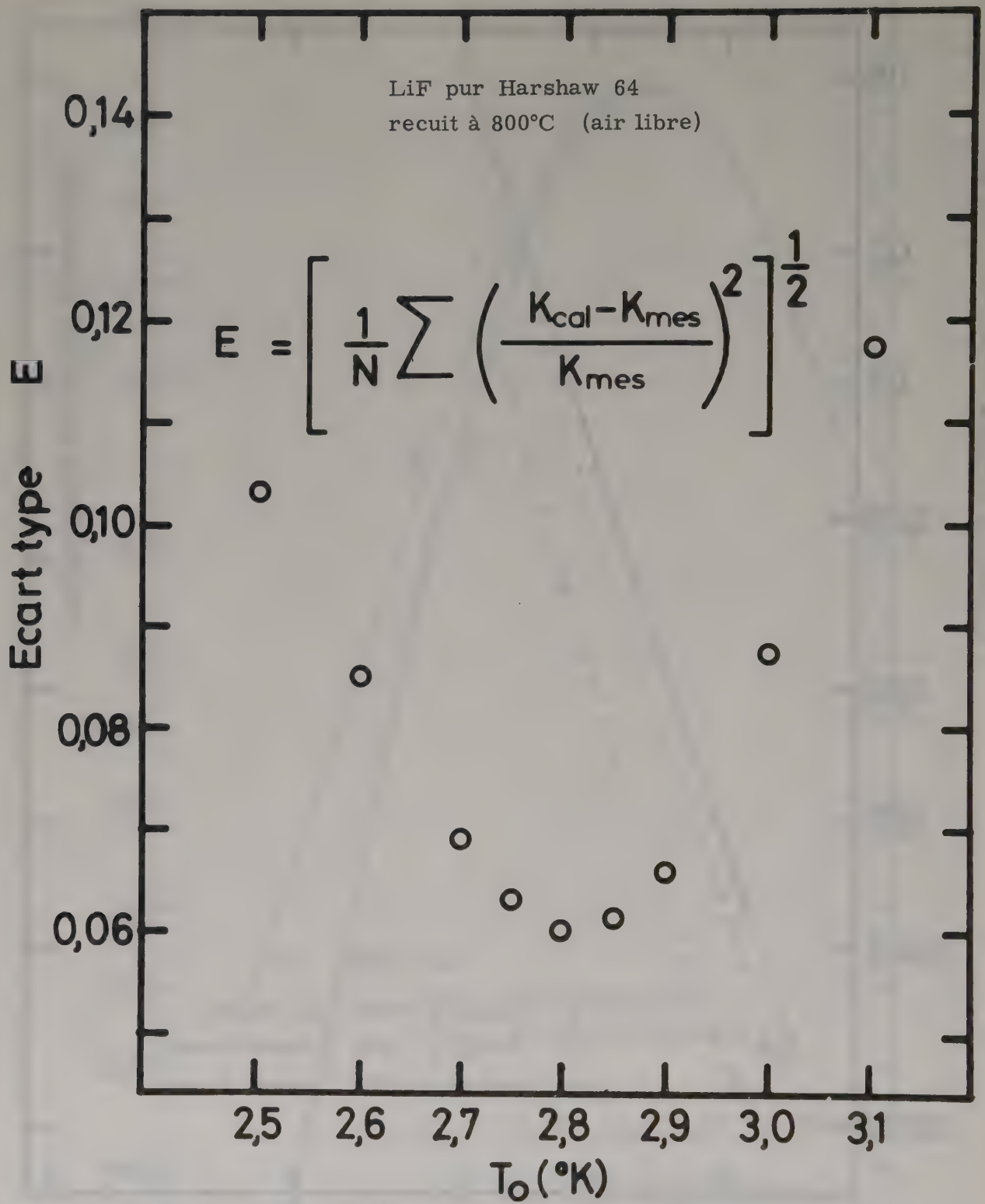


Figure IV.9

Compte tenu de nos résultats, il n'est pas impossible que cet effet soit dû aux ions OH^- , mais nous ne pouvons conclure et nous avons prévu des mesures systématiques pour étudier ce phénomène en détail.

CONCLUSION

Les travaux que nous venons de présenter nous permettent de tirer quelques conclusions importantes.

CONDUCTION THERMIQUE

En profitant de toutes les possibilités techniques actuellement offertes, nous avons montré qu'il est possible d'effectuer des mesures de $K(T)$ à la fois rapides et précises. La dispersion des points expérimentaux est toujours inférieure à 5 %.

L'analyse quantitative des courbes $K(T)$ par la méthode de Callaway est valable, malgré le nombre élevé des paramètres, pourvu que les résultats expérimentaux soient nombreux, précis et portent sur un large domaine de température.

PRECIPITATION DU MG DANS LiF

L'état de l'impureté divalente Mg^{2+} peut être étudié en fonction de la concentration et du traitement thermique par des mesures de conduction thermique, particulièrement sensible dans un domaine de concentration qui est inaccessible pour d'autres techniques. La cinétique de la précipitation de la phase métastable est relativement exceptionnelle dans l'échantillon à $2,3 \cdot 10^{-4}$ de Mg, la taille des précipités ne dépend que de la température du recuit. Il est possible que ce phénomène ne se produise que pour cette concentration (limite de solubilité) ; pour éclaircir ce point, il est nécessaire d'étudier cette précipitation sur des échantillons de concentration en Mg très voisine. Il serait également intéressant d'effectuer des mesures sur d'autres systèmes, par exemple LiF : NiF_2 .

DEFAUTS D'IRRADIATION SUR LiF PUR

Les résultats obtenus sur LiF pur irradié aux rayons γ montrent l'intérêt de la conduction thermique pour l'étude des défauts d'irradiation. Bien entendu, cette étude devra être reprise sur d'autres échantillons, étendue aux plus basses températures et complétée par des mesures effectuées sur d'autres techniques (absorption optique, limite élastique). On peut espérer observer ainsi les défauts d'irradiation intrinsèques à LiF.

IMPURETE MOLECULAIRE

L'étude des impuretés moléculaires dans LiF présente un double intérêt. D'une part cet effet, à notre connaissance, n'a jamais été observé dans LiF. D'autre part, il

est possible d'étudier la forme du temps de relaxation d'une absorption résonnante des phonons aux très basses températures, l'influence des processus à trois phonons étant alors parfaitement négligeable. Ceci nécessite l'extension des mesures de conduction thermique aux plus basses températures et des mesures complémentaires optiques dans l'infrarouge lointain.

BIBLIOGRAPHIE

ADAM-BENVENISTE M., BERGE P., BLANC G., DUBOIS M., LAJ C.

Rev. Physique Appl. 1968, 3, 414.

ANDERSON V.C.

J. Acoust. Soc. Am., 1950, 22, 426.

BERMAN R.

Proc. Roy. Soc., 1951, A 208, 90

BERMAN R.

J. Appl. Physics, 1956, 27, 318

BERMAN R., HUNTLEY D.

Cryogenics, 1963, 3, 70.

BERMAN R., BROCKS J., HUNTLEY D.

Cryogenics, 1964, 4, 233.

BERMAN R., BROCKS J.

Proc. Roy. Soc., 1965, A 289, 46

CAGNON M.

Xe Colloque de Métallurgie 79, 1966, Presses Universitaires de France.

CALLAWAY J.

Phys. Rev. 1959, 113, 1046

CARRUTHERS P.

Rev. Mod. Phys., 1961, 33, 92.

CASIMIR H.B.

Physica, 1938, 5, 495

LAJ C., BERGE P.

J. Physique, 1967, 28, 821.

LAJ C.

Communication privée, 1968.

LAMBERT M., GUINIER A.

Comptes-rendus Acad. Sci., 1957, 244, 2791.

LANDAU L.D.

Physik. K. Sowjetunion, 1936, 11, 18.

LEVELUT A.M., LAMBERT M., GUINIER A.

Acta. Cryst., 1968, A 24, 459.

LILLEY E., NEWKIRK J.B.

J. Mat. Sci., 1967, 2, 567.

MICHEL J.C.

Thèse d'Etat, Grenoble, 1967.

MOSS M.

J. Appl. Phys. 1966, 37, 4168.

PETIAU J.

Thèse d'Etat, Paris, 1966.

POHL R.O.

Phys. Rev. 1960, 118, 1499.

POHL R.O.

Phys. Rev. Letters, 1962, 8, 481.

POHL R.O., NARAYANAMURTI V., SEWARD W.D.

Phys. Rev., 1966, 148, 481.

COHEN A.F.

Proceedings of the Fifth International Conference on Low Temperature Physics, University of Wisconsin Press Madison, 1958, p. 385.

COMBARIEU, A. DE , PILON B.

Note PCBT 116/1966, 1966.

GOER, A.M. DE,

Thèse d'Etat, Grenoble 1969.

DRYDEN J.S., MORIMOTO S., COOK J.S.

Phil. Mag., 1965, 12, 116, 379.

FARGE Y., LAMBERT M., LETELLIER B., GUINIER A.

Comptes-Rendus Acad. Sci., 1965, 260, 485.

GEBHARDT W.

J. Phys. Chem. Solids, 1962, 23, 1123.

GEBHARDT W., KURZ G.

Phys. Stat. Solidi, 1964, 7, 351.

HOWLING D., MENDOZA E., ZIMMERMANN J.

Proc. Ray. Soc., 1955, A 229, 86.

JOHNSTON J., GILMANN J.

J. Appl. Phys., 1958, 29, 877.

KLEMENS P.G.

Proc. Phys. Soc., 1955, A 68, 1113.

KRUMMHANSL J.A.

Proceedings of the International Conference on Lattice.

Dynamics, Copenhagen, 1965, p. 523, Pergamon Press, New-York.

POHL R.O., BAUMANN F.C., HARRISON J.P., SEWARD W.D.

Phys. Rev., 1967, 159, 691.

SCALES W.W.

Phys. Rev. 1958, 112, 49.

SCHWARTZ J.W., WALKER C.T.

Phys. Rev., 1967, 155, 959.

SCHWARTZ J.W., WALKER C.T.

Phys. Rev., 1967, 155, 969.

SHORE H.B.

Phys. Rev., 1966, 151, 570.

SIMON F.E., BERMAN R., ZIMAN J.M.

Proc. Ray. Soc., 1953, A 220, 171.

SLACK G.A.

Phys. Rev., 1961, 122, 1451.

SONDER E., SIBLEY W.A., ROWE J.E., NELSON C.M.

Phys. Rev., 1967, 153, 1000.

SONDER E., WALTON D.

Phys. Letters, 1967, 25 A, 222.

STOEBE T.G.

J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, 1375.

SWALIN R.A.

Thermodynamics of Solids, 1962, p. 143.

THACHER P.D.

Phys. Rev., 1967, 156, 975.

THOMAS P.

Thèse d'Ingénieur Docteur, Grenoble 1962

VARLEY J.O.

Nature, 1954, 174, 886.

Phys. Rev., 1963, 132, 1963.

WALTON D.

Phys. Rev., 1967, 157, 720.

WALTON D., LEE R.

Phys. Rev., 1967, 157, 724.

WEINSTOCK H.

Proceedings of the Eleventh International Conference on Low Temperature Physics,
Vol. I, p. 593 - University of St Andrews Printing Department.

WHITE G.K.

Experimental Techniques in Low Temperature Physics, 1968, p. 216, Clarendon Press.

YING C.F., TRUELL R.

J. Appl. Phys., 1956, 27, 1086.

ZANKEL K.

Thèse d'Ingénieur Docteur, Grenoble, 1966.

ZAVARITSKY M.

Progres in Cryogenics, Heywood 1959, I, 207.

Manuscrit reçu le 23 mars 1970

DEUXIEME THESE

Propositions donnés par la Faculté

Etude des défauts ponctuels et étendus dans LiF
par diffusion des phonons

VU

Le Président du Jury

M. NEEL

Vu et approuvé

Grenoble, le 14 mai 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Grenoble

M. MONNIER

